

---

# **Polymerabgeleitete Kohlenstoffe als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Alkoholen**

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation  
von Felix Herold**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Drittgutachter: Prof. Dr. Martin Muhler

Darmstadt 2021

---

---

**Tag der Einreichung:**

02.02.2021

**Tag der mündlichen Prüfung:**

29.03.2021

Herold, Felix: Polymerabgeleitete Kohlenstoffe als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Alkoholen

Fachbereich Chemie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-185964

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



---

## **Erklärungen laut Promotionsordnung**

### **§8 Abs. 1 lit. c PromO**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d PromO**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde.

### **§9 Abs. 1 PromO**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### **§9 Abs. 2 PromO**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

---

Felix Herold, M. Sc.

---

## Publikationen

---

Die vorliegende Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

### Publikationen

1. F. Herold, S. Prosch, N. Oefner, K. Brunnengräber, O. Leubner, Y. Hermans, K. Hofmann, A. Drochner, J. P. Hofmann, W. Qi, B. J. M. Etzold „Nanoscale Hybrid Amorphous/Graphitic Carbon as Key Towards Next-Generation Carbon-based Oxidative Dehydrogenation Catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *akzeptierter Artikel* (10.1002/anie.202014862).
2. F. Herold, O. Leubner, K. Jeschonek, C. Hess, A. Drochner, W. Qi, B. J. M. Etzold, „Methodology for the Identification of Carbonyl Absorption Maxima of Carbon Surface Oxides in DRIFT Spectra” *Carbon Trends* **2021**, *3*, 100020 (10.1016/j.cartre.2020.100020).
3. F. Herold, O. Leubner, P. Pfeifer, D. Zakgeym, A. Drochner, W. Qi, B. J. M. Etzold, „Synthesis strategies towards amorphous porous carbons with selective oxygen functionalization for the application as reference material” *Carbon* **2021**, *171*, 658 (10.1016/j.carbon.2020.09.030).
4. X. Zhang, P. Yan, J. Xu, F. Li, F. Herold, B. J. M. Etzold, P. Wang, D. S. Su, S. Lin, W. Qi, Z. Xie „Methanol conversion on borocarbonnitride catalysts: Identification and quantification of active sites” *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaba5778 (10.1126/sciadv.aba5778).
5. F. Li, P. Q. Yan, F. Herold, A. Drochner, H. Wang, T. Cao, W. Liu, X. Dai, B. Zhang, B. J. M. Etzold, W. Qi, „Oxygen assisted butanol conversion on bifunctional carbon nanotube catalysts” *Carbon* **2020**, *170*, 580 (10.1016/j.carbon.2020.08.053).
6. P. Q. Yan, X. F. Zhang, F. Herold, F. Li, X. Dai, T. L. Cao, B. J. M. Etzold, W. Qi, “Methanol oxidative dehydrogenation on carbon nanotubes: active sites and basic reaction kinetics” *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4952 (10.1039/D0CY00619J).
7. W. Liu, C. Wang, F. Herold, B. J. M. Etzold, D. S. Su, W. Qi „Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: Effect of heteroatom doping” *Appl. Catal. B* **2019**, *258*, 117982 (10.1016/j.apcatb.2019.117982).

### Vorträge

1. F. Herold, S. Prosch, A. Drochner, W. Qi, B. J. M. Etzold “Next-Generation Carbon-Based Dehydrogenation Catalysts” 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. – 19. März **2021**, Weimar, Deutschland.
2. F. Herold, S. Prosch, N. Oefner, A. Drochner, B. J. M. Etzold „Predefinition and Activation of Nanographitic Domains in Polymer Derived Carbons for Obtaining Active Dehydrogenation Catalysts“ CARBON, 14. – 19. Juli **2019**, Lexington, Kentucky, USA.

- 
3. F. Herold, S. Prosch, N. Oefner, A. Drochner, B. J. M. Etzold „Predefinition and Activation of Nanographitic Domains in Polymer Derived Carbons for Obtaining Active Dehydrogenation Catalysts“ 7. Deutsch-Japanisches Symposium des Arbeitskreis Kohlenstoff, 24. – 26. September **2019**, Würzburg, Deutschland.
  4. F. Herold, P. Schmatz, A. Drochner, B. J. M. Etzold „Development of Mesoporous, Graphitic Carbons as Flexible Catalyst Platform for Metal-Free Oxidative Dehydrogenation Reactions“ CARBOCAT VIII, 26. - 29. Juni **2018**, Porto, Portugal.

#### **Poster**

1. S. Prosch, F. Herold, N. Oefner, P. Schmatz, A. Drochner, B. J. M. Etzold, „Polymer-derived carbons as active and selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde“ EuropaCat, 18. - 23. August **2019**, Aachen, Deutschland.
2. F. Herold, P. Schmatz, A. Drochner, B. J. M. Etzold „Development of Mesoporous, Graphitic Carbons as Flexible Catalyst Platform for Metal-Free Oxidative Dehydrogenation Reactions“ CARBOCAT VIII, 26. - 29. Juni **2018**, Porto, Portugal.
3. F. Herold, P. Schmatz, A. Drochner, B. J. M. Etzold „Tuning Key-Properties of Mesoporous, Graphitic Carbons for the Application in Metall-Free Oxidation Catalysis“ 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 14. – 16. März **2018**, Weimar, Deutschland.

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren begleitet und damit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Dipl. Kfm. Bastian J. M. Etzold, für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, das spannende Promotionsthema, für das Fordern und Fördern, für den ein oder anderen Stoß in die richtige Richtung und insbesondere für das Vertrauen und die große Freiheit, die ich bei der Bewältigung aller Herausforderungen genießen durfte.

Prof. Christian Hess möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Prof. Dr. Martin Muhler möchte ich für die Übernahme des externen Gutachtens danken.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner möchte ich zum einen ebenfalls für das Vertrauen und die große Freiheit danken, zum anderen für die vielen fachbezogenen Gespräche, die vielen nicht-fachbezogenen Gespräche und den großartigen Humor.

Prof. Wei Qi vom Shenyang National Laboratory for Material Science möchte ich im Allgemeinen für die fruchtbare Zusammenarbeit danken, und im Speziellen für das Ermöglichen des Auslandsaufenthalts in Shenyang sowie die unübertroffene Gastfreundschaft.

M. Sc. Stefan Prosch möchte ich für die gute Zusammenarbeit auf dem Thema der kohlenstoffkatalysierten ODH danken.

Ich möchte Prof. Dr. Christian Hess und Dipl.-Ing. Karl Kopp für die Durchführung von XPS-Messungen danken.

Weiterhin möchte ich M. Sc. Dina Zakgeym vom Helmholtz-Institut Erlangen-Nürnberg für die Durchführung von XPS-Analysen danken.

Dr. Katrin Hofmann möchte ich für die große Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Durchführung und Interpretation von XRD-Messungen danken.

M. Sc. Kai Brunnengräber möchte ich für die Durchführung von TEM-Analysen und Physisorptionsmessungen sowie die kritische Diskussion der Ergebnisse danken.

Ich möchte all den betreuten Studenten (und teilweise mittlerweile Kollegen) danken, die mit ihrem Fleiß und ihrer Kreativität wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben. Insbesondere gilt mein Dank M. Sc. Felix Kornemann, M. Sc. Patrick Schmatz und M. Sc. Oliver Leubner, die Betreuung Eurer Abschlussarbeiten war mir eine große Freude! Weiterhin gilt mein Dank den Praktikanten M. Sc. Niklas Oefner, M. Sc. Oleksandr Yampolsky und B. Sc. Sinem Bayram.

---

Abseits von all den fachlichen Beiträgen waren am Ende meine Freunde und Familie die wichtigste „Zutat“ zum Gelingen dieser Arbeit. Ich durfte über die vergangenen Jahre auch aufgrund der hervorragenden Atmosphäre und Gruppendynamik in der Arbeitsgruppe so viele neue Freunde hinzugewinnen, dass es mir sehr schwerfällt, hier in irgendeiner Form eine Auswahl zu treffen.

Ich möchte es trotzdem versuchen: Maximilian Hungsberg, Stephan Schultheis, Fabian Schmitt, Konrad Krois und Jan Gläsel möchte ich sehr herzlich für Ihre Freundschaft und die schönen Momente danken, die ich in Eurem Beisein erleben durfte.

Weiterhin möchte ich Miriam Geißler, Kai Brunnengräber, Sebastian Wöllner, Niklas Oefner, Andreas Widjaja, Katharina Jeschonek, Patrick Schmatz, Oliver Leubner, Lucas Hüfner, Dominik Ohlig, Florian Knaus und Hauke Christians danken, für Grillabende, für Theaterbesuche, für Blütenwanderungen, für ChemCup's, für das Teilen von Freude und Leid im Labor.

Ich möchte meinen (Schul-)Freunden Rupert Gehrlein, Philipp Graß, Constantin Sahm, Lucas Krämer, Henry Seifert, Franziska Düffort, Fabian Limberger und Sebastian Rehm für's nicht-aus-den-Augen-verlieren danken.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Meinen Brüdern Sebastian und Benedikt, sowie meinen Eltern Wolfgang und Barbara Herold für die große Unterstützung, die große Freiheit, und vor allem dafür, dass ihr immer Zeit für mich habt. Ohne Euch wäre ich nie so weit gekommen.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AcH	Acetaldehyd
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BzCl	Benzoylchlorid
CNT	<i>Carbon nanotube</i> ; Kohlenstoffnanoröhre
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i> ; Fouriertransformationen-Infrarotspektroskopie in diffuser Reflektion
EG	Ethylenglycol
EISA	<i>Evaporation induced self-assembly</i> ; Verdampfungsinduzierte Selbstorganisation
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FA	Formaldehyd
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> ; Volle Breite auf halber Höhe
ICP	<i>Inductive coupled plasma</i> ; Induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
MCT	<i>Mercury cadmium telluride</i> ; Quecksilber-Cadmium- Tellurid
MeOH	Methanol
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotube</i> ; Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
ODH	Oxidative Dehydrierung
OES	<i>Optical emission spectroscopy</i> ; Optische Emissionsspektroskopie
O-PDC	<i>Oxidized polymer-derived carbon</i> ; Oxidierter polymerabgeleiteter Kohlenstoff
PAN	Polyacrylnitril
PDC	<i>Polymer-derived carbon</i> ; Polymerabgeleiteter Kohlenstoff
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
STP	<i>Standard temperature and pressure</i> ; Standardbedingungen
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotube</i> ; Einwandige Kohlenstoffnanoröhre
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOF	<i>Turnover frequency</i> ; Wechselzahl
TOS	<i>Time on stream</i> ; Katalysatorlaufzeit
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> ; Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray powder diffraction</i> ; Röntgenpulverdiffraktometrie

---

## Symbolverzeichnis

---

$d$	Netzebenenabstand	[nm]
$F$	Volumenkorrekturfaktor	[-]
$K_{a/c}$	Scherrerkonstante	[-]
$L_a$	Kristallitgröße parallel zu den Graphenebenen	[nm]
$\lambda$	Wellenlänge	[nm]
$L_c$	Kristallitgröße senkrecht zu den Graphenebenen	[nm]
$N$	Beugungsordnung	[-]
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	[ $\mu\text{mol min}^{-1}$ ]
$\varphi$	Volumenanteil	[-]
$S$	Selektivität	[-]
$\theta$	Beugungswinkel	[°]
$V_{\text{meso}}$	Mesoporenvolumen	[ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
$V_{\text{mikro}}$	Mikroporenvolumen	[ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
$V_{\text{total}}$	Gesamtes Porenvolumen	[ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]
$X$	Umsatz	[-]

---

## Inhalt

---

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1.	Oxidative Dehydrierungen an Kohlenstoffkatalysatoren	3
2.1.1.	Historie kohlenstoffkatalysierter oxidativer Dehydrierungsreaktionen	3
2.1.2.	Struktur-Wirkungsbeziehungen in der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung	9
2.2.	Oberflächenoxide auf Kohlenstoffen	15
2.2.1.	Analytik von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen	15
2.2.2.	Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen mit Sauerstoff	21
2.3.	Polymerabgeleitete Kohlenstoffe	23
2.3.1.	Morphologie polymerabgeleiteter Kohlenstoffe	26
2.3.2.	Textur polymerabgeleiteter Kohlenstoffe	30
2.3.3.	Kristallinität polymerabgeleiteter Kohlenstoffe	36
<b>3.</b>	<b>Ziel und Umfang</b>	<b>41</b>
<b>4.</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>43</b>
4.1.	Chemikalien und Materialien	43
4.2.	Syntheseverfahren	44
4.2.1.	Katalysatorentwicklung für die Ethanol ODH	44
4.2.2.	Untersuchung von Oberflächenoxiden	46
4.3.	Analytik	48
4.3.1.	Allgemeine Analytik	48
4.3.2.	Analytik von Oberflächengruppen auf Kohlenstoffen	52
4.4.	Kinetische Untersuchungen der Katalysatoren in der Ethanol ODH	54
4.5.	Kinetische Untersuchungen der Katalysatoren in der Methanol ODH	55
4.6.	Experimente zur Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffkatalysatoren mittels <i>in situ</i> DRIFTS	56
<b>5.</b>	<b>Synthese von mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen auf Polymerbasis für die oxidative Dehydrierung von Ethanol</b>	<b>61</b>
5.1.	Strategie zur Entwicklung einer neuen Syntheseroute	61
5.2.	1,3,5-Trihydroxybenzol basierte Polymersysteme als Kohlenstoffpräkursor	63
5.3.	Morphologie der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe	68
5.4.	Textur der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe	69
5.4.1.	Einfluss von Pyrolysetemperatur und Graphitisierungskatalysator auf die Porenstruktur	69
5.4.2.	Einfluss des Weich-Templates auf die Porenstruktur	72
5.5.	Einfluss der katalytischen Graphitisierung auf die Kristallinität polymerabgeleiteter Kohlenstoffe.	75
5.6.	Einfluss der Voroxidation auf die Eigenschaften polymerabgeleiteter Kohlenstoffe	89
5.7.	Einfluss der Materialeigenschaften in der katalytischen oxidativen Dehydrierung von Ethanol	93



<b>6.</b>	<b>Untersuchung von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen mittels <i>in situ</i> DRIFT-Spektroskopie</b>	<b>99</b>
6.1.	Einbringen von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff mittels HNO <sub>3</sub> -Oxidation	100
6.2.	Charakterisierungsergebnisse der organisch-chemischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen	104
6.2.1.	Reduktion von oxidiertem, polymerabgeleitetem Kohlenstoff mittels LiAlH <sub>4</sub>	104
6.2.2.	Einführung von Acetalschutzgruppen auf oxidiertem, polymerabgeleitetem Kohlenstoff	107
6.2.3.	LiAlH <sub>4</sub> -Reduktion des Acetal-geschützten Kohlenstoffes	109
6.2.4.	Veretherung des LiAlH <sub>4</sub> -reduzierten Kohlenstoffes mit Chloressigsäure	111
6.2.5.	Veresterung des LiAlH <sub>4</sub> -reduzierten Kohlenstoffes mit Benzoylchlorid	114
6.2.6.	Veretherung des LiAlH <sub>4</sub> -reduzierten Kohlenstoffes mit Dimethylsulfat	116
6.3.	Charakterisierungsergebnisse der thermisch-hydrolytischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen	117
6.3.1.	Anreicherung von Lactonen auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen	117
6.3.2.	Anreicherung von Carboxylgruppen auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen	124
6.3.3.	Anreicherung von Anhydriden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen	128
6.4.	Zuordnung einzelner Oberflächenoxide zu Absorptionsbanden der DRIFT-Spektroskopie	130
6.5.	<i>In situ</i> DRIFT-Spektroskopie an polymerabgeleiteten Kohlenstoffen während der oxidativen Dehydrierung von Methanol	133
6.5.1.	Einfluss von Sauerstoff auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils	135
6.5.2.	Einfluss von H <sub>2</sub> O und Methanol in oxidierender Atmosphäre auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils	140
6.5.3.	Einfluss von H <sub>2</sub> O und Methanol in inerter Atmosphäre auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils	142
6.5.4.	Mechanismus der Hochtemperaturacidität kohlenstoffbasierter ODH Katalysatoren	145
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>147</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang</b>	<b>161</b>



---

## 1. Einleitung

---

Prognosen der Vereinten Nationen zufolge wird die Weltbevölkerung im Laufe des 21. Jahrhunderts auf bis zu 10,9 Milliarden Menschen ansteigen.<sup>[1]</sup> Dieser Bevölkerungsanstieg zieht einerseits einen steigenden Bedarf an Nahrungsmitteln, Energie und Rohstoffen nach sich, andererseits steigen in gleichem Maße anthropogene Emissionen in die Umwelt. Diese Randbedingungen führen zu zwei miteinander verknüpften Herausforderungen:

1. Endliche Ressourcen auf dem Planeten Erde erfordern ein effizientes Ressourcenmanagement und eine verstärkte Nutzung erneuerbarer oder recyclebarer Rohstoffe.<sup>[2,3]</sup>
2. Der zunehmende Klimawandel, verursacht durch die anthropogene Emission von Treibhausgasen, erfordert die Anpassung von Nahrungsmittelproduktion, Energieerzeugung und industriellen Wertschöpfungsketten hin zu Prozessen ohne (Netto-) Treibhausgasemission.<sup>[4]</sup>

Vor allem der Herausforderung des Klimawandels wird in jüngster Zeit gesellschaftlich Rechnung getragen, indem sowohl auf internationaler als auch auf nationaler Ebene Maßnahmen zur Reduzierung des Treibhausgasausstoßes beschlossen wurden. Mit dem Klimaabkommen von Paris wurde 2015 von 197 Nationen entschieden die globalen Treibhausgasemissionen signifikant zu verringern, mit dem Ziel den Anstieg der Durchschnittstemperatur der Erde auf maximal 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter zu begrenzen.<sup>[5]</sup> In diesem Zusammenhang hat sich die Bundesrepublik Deutschland das Ziel gesetzt, ihre Treibhausgasemissionen bis 2030 um 55 %, und bis 2050 um mindestens 80 % gegenüber dem Referenzjahr 1990 zu senken.<sup>[6]</sup>

Die chemische Industrie in Deutschland ist von diesen Umbrüchen massiv betroffen. Etwa 5,5 % der Treibhausgasemissionen der Bundesrepublik Deutschland entfallen allein auf die Herstellung von Prozessenergie für die chemische Industrie, wobei die Treibhausgasemissionen der Produktion sowie der Entsorgung der hergestellten Produkte nicht berücksichtigt sind.<sup>[7]</sup> Hinzu kommt die hohe Abhängigkeit der industriellen organischen Chemie von fossilen Ressourcen (87 % der eingesetzten Rohstoffe für Energieerzeugung und Herstellung von organischen Chemikalien stammen aus fossilen Quellen) die einerseits nicht unendlich vorhanden sind, und andererseits am Ende des Produktzyklus zum Klimawandel beitragen.<sup>[8]</sup>

Im Hinblick auf die Etablierung nachhaltiger Wertschöpfungsketten in der chemischen Industrie kann die Nutzung von Biomasse oder Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) als erneuerbare Kohlenstoffquellen einen wichtigen Beitrag leisten, da von Biomasse und CO<sub>2</sub> abgeleitete Produkte (abgesehen vom notwendigen Energieeinsatz) den intrinsischen Vorteil der Klimaneutralität besitzen: Das am Ende des Produktzyklus freigesetzte Kohlendioxid wurde zuvor der Atmosphäre entzogen.<sup>[3,9,10]</sup> Die niedermolekularen Alkohole Methanol und Ethanol bieten in diesem Zusammenhang ein besonders hohes Potential für die Eröffnung neuer, nachhaltiger Wertschöpfungsketten. Während intensiv an der Gewinnung von Methanol über die Hydrierung von CO<sub>2</sub> geforscht wird, ist die Herstellung von Ethanol aus der Fermentation von kohlenhydratreicher Biomasse bereits großtechnisch etabliert.<sup>[9,11]</sup> Für den Einstieg in vorhandene Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie sind vor allem die von den Alkoholen abgeleiteten Aldehyde Formaldehyd und Acetaldehyd interessant. Diese werden bereits heute als wichtige Intermediate in großem Maßstab hergestellt, wobei allerdings

---

petrochemisch gewonnene Ausgangsstoffe sowie Übergangsmetallkatalysatoren zum Einsatz kommen. Im Falle des Formaldehyds erfolgt die Herstellung ( $35 \text{ Mt a}^{-1}$ ) über die Oxidation von synthesegasbasiertem Methanol an einem Silber- bzw. Eisenmolybdatkatalysator, während Acetaldehyd ( $1 \text{ Mt a}^{-1}$ ) über die Oxidation von Ethen an einem Palladium/Kupferkatalysator gewonnen wird.<sup>[12,13]</sup>

Etablierte, übergangsmetallkatalysierte Verfahren für die oxidative Dehydrierung von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden ermöglichen bereits heute hohe Ausbeuten der gewünschten Aldehyde, wobei die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren allerdings mit einer Vielzahl von Nachteilen verknüpft ist. Dazu gehört primär die Kombination von teilweise sehr seltenen Vorkommen bei gleichzeitig hohem industriellen Bedarf, wobei die bekannten natürlichen Vorkommen einer Reihe von „kritikalen“ Metallen bereits in den kommenden Jahrzehnten erschöpft sein werden (z.B. Ag).<sup>[14]</sup> Hinzu kommt, dass selbst in abbauwürdigen Erzen das Zielelement oft nur in geringen Konzentrationen vorliegt. In Konsequenz sind die für die Metallgewinnung notwendigen Abbau-, Raffinations-, und Reduktionsverfahren extrem Energieaufwändig und oft mit hohen Umweltbelastungen verbunden. Darüber hinaus besitzen viele Übergangsmetalle eine signifikante Toxizität für den Menschen.<sup>[15]</sup>

Im Bestreben die etablierten, auf fossilen Rohstoffen basierten Verfahren durch neue Wertschöpfungsketten im Sinne einer nachhaltigen Chemie zu ersetzen, wird oxidativen Dehydrierungen (ODH) durch metallfreie, kohlenstoffbasierte Katalysatoren ein großes Potential zugesprochen.<sup>[16]</sup> Dies kann unter anderem auf die Vielfalt und Flexibilität von Kohlenstoffmaterialien zurückgeführt werden: Die große Variabilität von Porenstruktur, Kristallinität und Oberflächenchemie ermöglicht die Herstellung von Materialien die exakt auf ihren Einsatzzweck zugeschnitten sind. Weiterhin ist Kohlenstoff temperaturstabil, inert gegenüber Säuren und Basen und im Gegensatz zu vielen Übergangsmetallen auf der Erde allgegenwärtig, da er aus jeglicher Form der Biomasse nachhaltig gewonnen werden kann.<sup>[17,18]</sup>

Die Entwicklung von kohlenstoffbasierten Katalysatoren für oxidative Dehydrierungsreaktionen lässt sich bis heute in zwei Generationen unterteilen. Die Kohlenstoffkatalysatoren der ersten Generation, vertreten durch Aktivkohle und Ruß, stehen in direktem Zusammenhang mit der Entdeckung der katalytischen Aktivität von Koksablagerungen auf industriellen Eisenkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol.<sup>[19]</sup> Diese frühen Katalysatoren litten unter einer unzureichenden Oxidationsstabilität und wurden später durch die zweite Generation von Dehydrierungskatalysatoren auf Kohlenstoffbasis ersetzt, die durch Kohlenstoffnanomaterialien (z.B. Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstoffnanofasern, Nanodiamant usw.) repräsentiert werden.<sup>[20,21]</sup> Der Vorteil von Kohlenstoff-Nanomaterialien im Vergleich zu "konventionellen" Kohlenstoffmaterialien beruht hauptsächlich auf ihrer kristallinen Mikrostruktur, die für eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit verantwortlich ist. Aufgrund von intrinsischen Nachteilen wie hohen Druckverlusten und hohen Porositäten der Katalysatorschüttungen, einer anspruchsvollen Skalierung der Synthese und unklaren Gesundheitsrisiken wurden Kohlenstoffnanomaterialien allerdings bislang nicht als industrielle Katalysatoren eingesetzt.<sup>[16,22]</sup>

Gelingt es, einen skalierbaren Synthesepfad für die Herstellung von technisch nutzbaren kohlenstoffbasierten Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Methanol und Ethanol zu entwickeln, könnten neue, vollkommen nachhaltige Syntheserouten zu den ökonomisch wichtigen Intermediaten Formaldehyd und Acetaldehyd eröffnet werden.

---

## 2. Stand der Technik

---

### 2.1. Oxidative Dehydrierungen an Kohlenstoffkatalysatoren

Industriell relevante oxidative Dehydrierungsreaktionen basieren meist auf Übergangsmetallkatalysatoren. Prominente Beispiele in diesem Kontext sind die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd an Silber- oder Eisenmolybdatkatalysatoren<sup>[12]</sup> sowie die Umsetzung von Propen zu Acrolein an Bismutmolybdatkatalysatoren<sup>[23]</sup>. Aufgrund der Nachteile die mit der Verwendung von Übergangsmetallen verbunden sind, ist die Suche nach metallfreien Alternativen interessant. Eine mögliche nachhaltige, metallfreie Alternative ist Kohlenstoff, dem eine katalytische Aktivität in oxidativen Dehydrierungsreaktionen nachgewiesen werden konnte.<sup>[19]</sup>

#### 2.1.1. Historie kohlenstoffkatalysierter oxidativer Dehydrierungsreaktionen

Die Geschichte der Entdeckung und Erforschung kohlenstoffbasierter Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen nimmt in den 1970er Jahren ihren Anfang, unabhängig voneinander und wohl weitgehend zeitgleich bei der Dow Chemical Company in den USA, und am Azizbekov Institute of Oil Chemistry in Baku im heutigen Aserbeidschan (damals ein Teil der UdSSR).<sup>[24,25]</sup> Die Entwicklungsgeschichte in der ehemaligen UdSSR ist leider nur noch teilweise nachvollziehbar, weshalb der Fokus im Folgenden auf die Entwicklungen in der westlichen Hemisphäre gelegt wird.

Eines der wichtigsten organischen Intermediate der chemischen Industrie war zu diesem Zeitpunkt Styrol, das in großen Mengen für die Herstellung des thermoplastischen Homopolymers (Polystyrol) sowie als Bestandteil verschiedener Copolymere (z. B. mit Butadien zum Styrol-Butadien-Kautschuk) benötigt wurde. Der damals dominante Herstellungsprozess basierte auf der direkten Dehydrierung (DDH) von Ethylbenzol bei Temperaturen von 600 – 650 °C an einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Katalysator (damals vor allem  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (87/3/10 Gew.-%) „Shell 105“). Die direkte Dehydrierung von Ethylbenzol ist eine endotherme Reaktion, was sich trotz der hohen Prozesstemperaturen in Form von begrenzten Gleichgewichtsumsätzen (50 – 60 %) manifestiert. Aus diesem Grund wird dem Reaktor eine große Menge überhitzter Wasserdampf (das molare Verhältnis von Wasserdampf/Ethylbenzol liegt zwischen 5 und 13) zugeführt, der einerseits die nötige Reaktionswärme bereitstellt und andererseits den Gleichgewichtsumsatz durch eine Senkung des Ethylbenzolpartialdrucks erhöht. Zudem verhindert der Wasserdampf eine Inaktivierung des Katalysators durch Verkokung oder durch Reduktion aufgrund des entstehenden Wasserstoffs ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist die aktive Phase).<sup>[26]</sup>

Aufgrund der Limitationen der direkten Dehydrierung begann eine intensive Suche nach geeigneten Katalysatoren für die *oxidative* Dehydrierung von Ethylbenzol. Durch den Zusatz von Sauerstoff zum Reaktionsgemisch erhoffte man sich unter anderem eine Überwindung der thermodynamischen Limitation, wobei die ursprünglich endotherme Reaktion durch in situ Oxidation des abstrahierten Wasserstoffes in eine exotherme umgewandelt werden sollte. Bei Dow Chemical Co. in den USA experimentierte G. EDWIN VRIELAND ab 1973 mit Pyrophosphaten von Cer, und erzielte mit diesem Katalysatorsystem in einem Temperaturbereich von 450 bis 650 °C Ethylbenzolumsätze von bis zu 70 % bei Selektivitäten zu Styrol um 90 %.<sup>[27]</sup> VRIELAND versuchte in den folgenden Jahren auf diesem Erfolg aufzubauen, woraus 1975 Patente zu Mg-Ni-Pyrophosphaten und zu Nickelpyrophosphat als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Alkylaromaten resultierten.<sup>[28]</sup> Diese Materialien ähnelten in ihrer Performance (450-650 °C, bis zu 70 % Ethylbenzolumsatz bei 90 % Selektivität zu Styrol) stark

---

dem anfangs untersuchten Cer-System, wobei VRIELAND annahm, dass die Aktivität dieser Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol auf der Fähigkeit zum Wechsel der Valenz der Übergangsmetalle ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) basieren musste.<sup>[24]</sup> Diese Annahme stellte sich jedoch bereits im Jahr 1976 als unzutreffend heraus, als VRIELAND zunächst ein Patent zur oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol mit Ca-Ni-Phosphaten und Sr-Ni-Phosphaten anmeldete, und schließlich feststellen musste, dass die Phosphate der reinen, valenzstabilen Erdalkalimetalle (Calciumpyrophosphat und Strontiumpyrophosphat) ebenfalls eine ähnlich Performance aufwiesen wie das ursprüngliche Cer-basierte System.<sup>[29,30]</sup> VRIELAND hatte somit verschiedenste Metallphosphate auf ihre Aktivität in der ODH von Ethylbenzol getestet, deren Performance jedoch rätselhafterweise unabhängig vom eingesetzten Metall war: in einem Temperaturbereich zwischen 450 und 650 °C konnte immer maximal etwa 70 % Ethylbenzolumsatz bei 90 % Selektivität zu Styrol erzielt werden.

In den 1970er Jahren gab es bereits Publikationen, die Hinweise auf die Ursache dieser ungewöhnlichen Ergebnisse enthielten. So wies beispielsweise R. H. ALLEN, der wie VRIELAND im Auftrag von Dow Chemical Co. forschte, erstmals 1970 eine katalytische Aktivität von Kohlenstoff (an synthetischem Graphit und Aktivkohle) in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol nach.<sup>[31]</sup> Weiterhin beobachtete YASUHIRO IWASAWA 1973 in Japan die Entstehung von Styrol, wenn Ethylbenzol bei 170 – 270 °C mit Polynaphthochinon (einem undefinierten Kondensationspolymer aus 1,4-Dihydroxynaphthalin) in Kontakt kam.<sup>[32]</sup> Diese Publikationen fanden jedoch wenig Beachtung, und VRIELAND selbst schrieb später, dass er die Resultate seines Kollegen ALLEN zum damaligen Zeitpunkt als „erratic“ (unregelmäßig, unberechenbar) empfand.<sup>[24]</sup> Erst 1983 gelang es GERHARD EMIG und HANNS HOFMANN in Deutschland einen allgemeinen, plausiblen Erklärungsansatz für die rätselhaften Ergebnisse der 1970er Jahre zu entwickeln.<sup>[19]</sup>

EMIG und HOFMANN beobachteten eine signifikante Verkokung des als Katalysator eingesetzten Zirkoniumphosphat, sobald die Temperatur der Katalysatorschüttung in Anwesenheit von Ethylbenzol und Sauerstoff den „günstigen“ Operationsbereich zwischen 400 und 550 °C erreichte. Diese Beobachtung widersprach jedoch offenkundig dem gleichzeitig messbaren Umsatzverhalten: In einer kurzen Einlaufphase durchläuft der Umsatz ein Maximum, um sich nach ca. 10 h auf einem stationären Wert einzupendeln. Warum bewirkt die starke Verkokung des Katalysators (bis zu 16 Gew.-% C) keine kontinuierliche Aktivitätsabnahme? EMIG und HOFMANN erkannten, dass die Kohlenstoffschicht, die sich über 400 °C in der Reaktionsatmosphäre auf dem Katalysator abschied, die eigentlich aktive Spezies sein musste. Die sowohl von VRIELAND als auch von EMIG und HOFMANN untersuchten Metallphosphate stellten in diesem Zusammenhang also lediglich den Katalysatorträger dar, der jedoch durch saure Oberflächenzentren günstige Bedingungen für die Kondensation der aromatischen Edukte und Produkte und damit für die Ausbildung einer Koksschicht unter Reaktionsbedingungen schuf. Ebenso wie von Übergangsmetall-basierten Dehydrierungskatalysatoren bekannt, konnten EMIG und HOFMANN die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol experimentell in zwei Partialschritte teilen: Einen Schritt der Wasserstoffübertragung von Ethylbenzol auf den Katalysator, gefolgt von der Reoxidation des Katalysators unter Bildung Wasser in einem zweiten Schritt. In Anlehnung an die Beobachtungen IWASAWAS an Polynaphthochinon formulierten sie schließlich einen Reaktionsmechanismus, der chinoide Oberflächenoxide als aktive Zentren der kohlenstoffkatalysierten ODH von Ethylbenzol postulierte (Abbildung 1).<sup>[19,32]</sup>

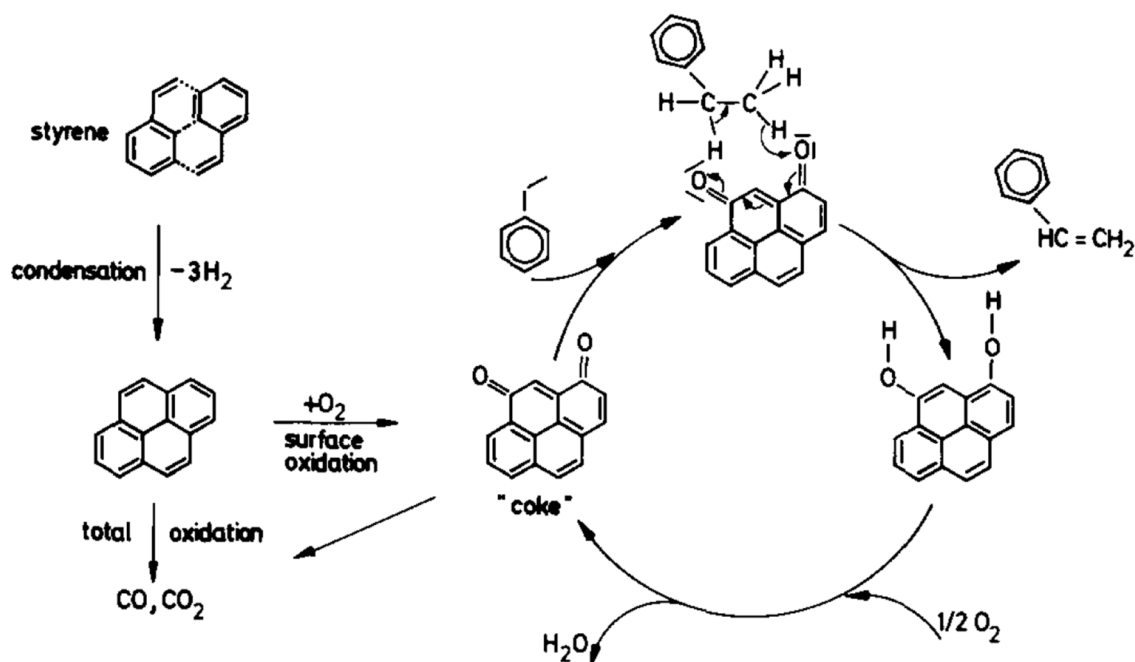


Abbildung 1: Originalabbildung des von EMIG und HOFMANN 1983 postulierten Katalysemechanismus zur oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol durch Kohlenstoffablagerungen auf Zirkoniumphosphat. Nachdruck mit Genehmigung von [19] Copyright 1983 Elsevier.

Der postulierte Mechanismus berücksichtigt zunächst die Bildung von Koksablagerung durch die Kondensation von Styrol, die schließlich durch Oxidation mit dem Sauerstoff des Reaktionsgemisches in die aktive Spezies überführt wird. Die postulierten aktiven Zentren sind „chinoide“ Carbonylgruppen, womit Carbonylgruppen gemeint sind, die mit dem kondensierten aromatischen System der Koks-schicht konjugiert sind. Diese Carbonylgruppen werden von Ethylbenzol unter Wasserstoffabstraktion zu phenolischen Hydroxylgruppen reduziert, der Ausgangszustand des Katalysators wird schließlich durch Reoxidation unter Wasserbildung mit Sauerstoff wiederhergestellt. Die Koksablagerungen sind dabei nur bedingt stabil, es bildet sich ein von den Reaktionsbedingungen abhängiges Gleichgewicht zwischen Verkokung durch Kondensation und Abbrand durch Oxidation aus. Dieses Gleichgewicht erklärt einerseits die Ausbildung eines stationären Zustandes über große Zeitspannen ( $> 230 \text{ h}$ ) und andererseits die Bildung der einzigen Nebenprodukte ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ).<sup>[19]</sup>

EMIG' und HOFMANN's wegweisende Publikation führte im weiteren Verlauf der 1980er Jahren zu einer Reihe weiterer Arbeiten, in denen „aktivierter Koks“ auf verschiedenen „Katalysatorträgern“ für die ODH von Ethylbenzol beleuchtet wurde.<sup>[33]</sup> Autor dieser Arbeiten ist unter anderem auch G. EDWIN VRIELAND, der 1988 in zwei Publikationen die ein Jahrzehnt zuvor patentierten Metall-Pyrophosphate erneut untersucht, und schließlich ebenfalls Koksablagerungen als Ursache der ähnlichen katalytischen Aktivitäten erkennt.<sup>[30,34]</sup>

Parallel zur Untersuchung von katalytisch aktiven Koksabscheidungen begann am Ende der 1980er Jahre die Suche nach verbesserten Kohlenstoffkatalysatoren. Die von EMIG und VRIELAND untersuchten „geträgerten“ Koksablagerungen wiesen spezifische Oberflächen von lediglich  $1 - 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf, was angesichts der zahlreichen kommerziell verfügbaren, porösen, kohlenstoffbasierten Adsorbentien mit hohen spezifischen Oberflächen Raum zur Entwicklung bot.<sup>[19,30]</sup> Diese Entwicklung begann 1987, als von CAROL S. LEE für die Mobile Oil Corporation (heute Exxon Mobil) kohlenstoffbasierte Molekularsiebe als Katalysatoren für die ODH von Ethylbenzol patentiert wurden.<sup>[35]</sup> In dieser Zeit begann auch das akademische Interesse zu steigen,<sup>[36,37]</sup> in einer Reihe von Publikationen beschäftigte sich zunächst RUSSEL S. DRAGO in den



---

USA mit kohlenstoffbasierten Molekularsieben und später M. FERNANDO R. PEREIRA und JOSE L. FIGUEIREDO in Portugal mit Aktivkohle für den Einsatz als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung Ethylbenzol. DRAGO konnte in diesem Zusammenhang die Nützlichkeit von hohen spezifischen Oberflächen klar herausstellen: An einem kohlenstoffbasierten Molekularsieb mit ultra-hoher spezifischer Oberfläche (die Brunauer-Emmett-Teller (BET) Oberfläche wird mit  $> 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  angegeben) konnten bei  $350^\circ\text{C}$  Umsätze von bis zu 80 % bei einer Styrolselektivität von 90 % erzielt werden. Dies bedeutete eine immense Aktivitätssteigerung, denn sowohl VRIELAND als auch bei EMIG und HOFMANN erreichten ähnliche Aktivitäten mit den auf Metallphosphaten geträgerten Koksabscheidungen erst bei einer Reaktionstemperatur von ca.  $600^\circ\text{C}$ .<sup>[38,39]</sup> PEREIRA und FIGUEIREDO nutzten zwischen 1999 und 2001 eine Aktivkohle ( $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) für die systematische Untersuchung der ODH von Ethylbenzol an porösen Kohlenstoffkatalysatoren und konnten ebenfalls hohe Aktivitäten (46 % Umsatz und 78 % Selektivität zu Styrol bei  $350^\circ\text{C}$ ) bei niedrigen Temperaturen erzielen.<sup>[40]</sup> Weiterhin stellten PEREIRA und FIGUEIREDO jedoch ein bislang unbeachtetes, fundamentales Problem dieser „weiterentwickelten“ porösen Kohlenstoffkatalysatoren fest: ein kontinuierlicher Gewichtsverlust bis hin zum kompletten Abbrand nach wenigen Tagen Katalysatorlaufzeit (*time on stream* (TOS)).<sup>[21]</sup>

Die von VRIELAND, EMIG und HOFMANN untersuchten katalytisch aktiven Kokse waren in der sauerstoffhaltigen Reaktionsatmosphäre ebenfalls nicht langzeitstabil, allerdings verhinderten die Eigenschaften des Metallphosphat-Trägers einen vollständigen Abbrand. An sauren Zentren des Trägers wurde durch Kondensation der aromatischen Bestandteile der Reaktionsatmosphäre stetig Kohlenstoff erzeugt, wobei sich über längere Zeitspannen ein dynamisches (von den Reaktionsbedingungen abhängiges) Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau der Kohlenstoffschicht einstellte. Die von PEREIRA, FIGUEIREDO und DRAGO untersuchten porösen Kohlenstoffe wiesen jedoch keine (temperaturstabilen) sauren Zentren auf, sodass die Einstellung eines stabilen Gleichgewichts aus Kohlenstoff Auf- und Abbau verhindert wurde. Zwar konnte in der Einlaufphase ebenfalls eine Gewichtszunahme durch Verkokung festgestellt werden, über längere Katalysatorlaufzeiten ( $<10 \text{ h}$  TOS) überwog jedoch die Kohlenstoffoxidation und der Katalysator verlor kontinuierlich an Gewicht.<sup>[21]</sup>

In den frühen 1990er Jahren kam es unabhängig von der Erforschung kohlenstoffkatalysierter oxidativer Dehydrierungen zu einem fundamentalen Umbruch in den Materialwissenschaften, als zeitgleich von SUMIO IJIMA in Japan und D. S. BETHUNE in den USA die Entdeckung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*single-wall carbon nanotubes* (SWCNT)) publiziert wurde.<sup>[41]</sup> Obwohl mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (*multi-wall carbon nanotubes* MWCNT) zu diesem Zeitpunkt schon ca. 40 Jahre bekannt waren, begann erst zu diesem Zeitpunkt das wissenschaftliche Interesse an Kohlenstoffnanomaterialien signifikant zu steigen.<sup>[42]</sup> Das Potential dieser neuen Materialklasse manifestierte sich bald in der Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren in unterschiedlichsten Feldern, von der Elektrotechnik über mechanische Anwendungen, bis hin zum medizinischen Einsatz.<sup>[43]</sup>

Auch in der heterogenen Katalyse stieg im Laufe der 1990er Jahre das Interesse an Kohlenstoffnanoröhren, wobei zunächst auf die Anwendung als Katalysatorträger für Übergangsmetallkatalysatoren abgezielt wurde.<sup>[44]</sup> Dies wandelte sich 2001, als ROBERT SCHLÖGL *et al.* in Deutschland erstmals Kohlenstoffnanoröhren in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol einsetzten. Dabei wurde ersichtlich, dass die Kohlenstoffnanoröhren neben einer hohen katalytischen Aktivität vor allem die Oxidationsstabilität aufwiesen, die den zuvor untersuchten porösen Kohlenstoffkatalysatoren gefehlt hatte.<sup>[20]</sup> Gegenüber porösen Kohlenstoffen wiesen die neuen Kohlenstoffnanomaterialien eine Kombination zweier günstiger Strukturmerkmale auf: Einerseits bestanden sie aus  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem, graphitischem



Kohlenstoff der im Gegensatz zum amorphem Kohlenstoff der zuvor untersuchten Katalysatoren eine deutlich höhere Oxidationsstabilität aufweist. Im Gegensatz zu herkömmlichem Graphit weisen Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer geringen „Partikelgröße“ jedoch eine verhältnismäßig hohe spezifische Oberfläche auf, obwohl sie im eigentlichen Sinne nicht porös sind. Der Publikation von SCHLÖGL folgte zwischen 2001 und 2010 eine weitgehende Diversifizierung, in dem verschiedenste Kohlenstoffnanomaterialien für oxidative Dehydrierungsreaktionen eingesetzt wurden, und gleichzeitig das Substratspektrum von Ethylbenzol ausgehend auf niedermolekulare, nicht-aromatische Alkane erweitert wurde. Neben Kohlenstoffnanoröhren<sup>[45,46]</sup> kamen in diesem Zusammenhang Nanodiamant<sup>[47]</sup> (hier findet eine *in situ* Umwandlung von  $sp^3$  zu  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff statt), *onion-like carbon* (Zwiebel-ähnlicher Kohlenstoff; hergestellt durch Hochtemperaturbehandlung von Nanodiamant<sup>[48]</sup>)<sup>[47,49]</sup>, Kohlenstoffnanofasern<sup>[50]</sup>, und *few-layer graphene* („Graphen mit wenigen Schichten“) zum Einsatz (Abbildung 2).

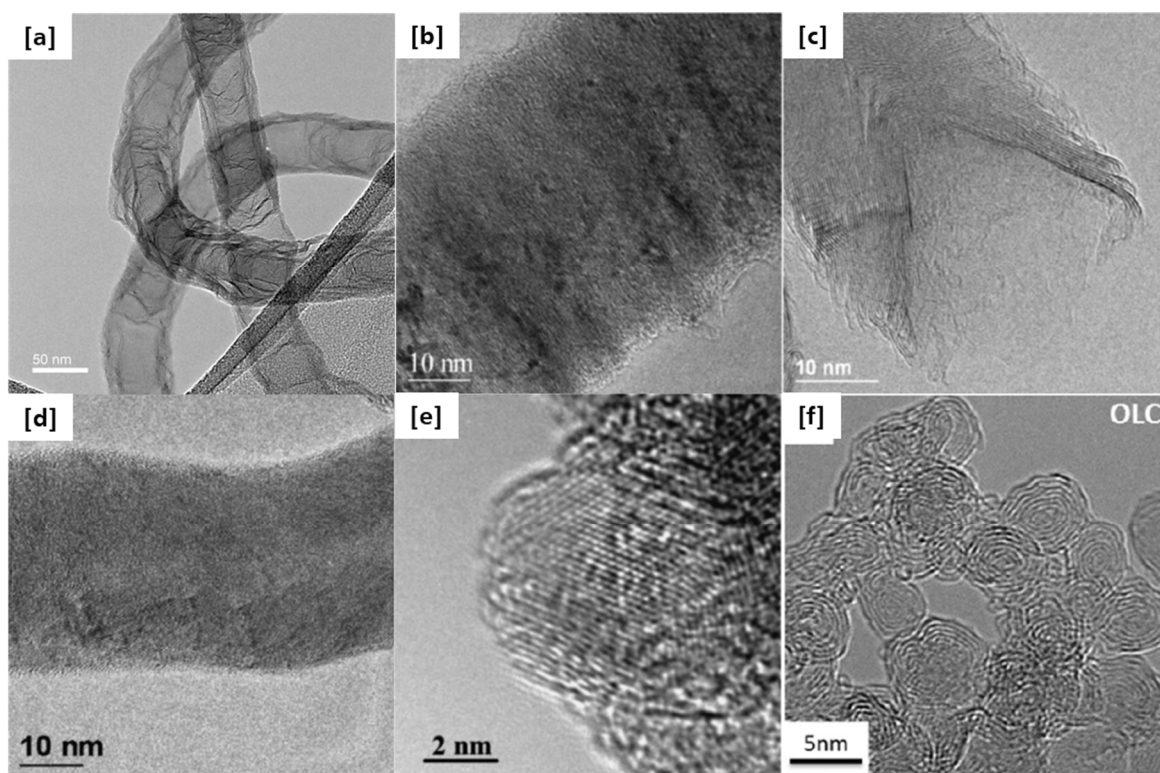


Abbildung 2: Transmissionselektronenmikroskopie von [a] mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, [b] Kohlenstoffnanofasern in „Plättchen“-Struktur, [c] und [d] Kohlenstoffnanofasern in „Fischgräten“-Struktur. Nachdruck mit Genehmigung von [50] Copyright 2007 Elsevier. [d] TEM Aufnahme von Nanodiamant. Nachdruck mit Genehmigung von [47] Copyright 2007 Elsevier. [e] TEM Aufnahme von Zwiebel-ähnlichem Kohlenstoff. Nachdruck mit Genehmigung von [51] Copyright 2015 John Wiley and Sons.

Die eingesetzten Kohlenstoffnanomaterialien wurden des Weiteren umfangreich modifiziert: Beschränkten sich die Bestandteile von kohlenstoffbasierten Katalysatoren für oxidative Dehydrierungsreaktionen bislang auf die Elemente C, H und O, wurde nun versucht durch das gezielte Einbringen von Heteroatomen die katalytische Aktivität zu steigern. Dabei erwiesen sich im Besonderen N<sup>[52]</sup>, B<sup>[53,54]</sup> und P<sup>[53–55]</sup> als attraktive Promotoren für oxidative Dehydrierungen, die jeweils signifikante Steigerungen sowohl im Umsatz der Alkane als auch in der Selektivität zu den korrespondierenden Olefinen bewirkten. Mit diesen neuen Kohlenstoffnanomaterialien konnte zusätzlich zur Umwandlung von Ethylbenzol zu Styrol auch erstmals die kohlenstoffkatalysierte oxidative Dehydrierung von Ethan<sup>[53]</sup>, Propan<sup>[54]</sup>, Butan<sup>[55]</sup> und Isobutan<sup>[56]</sup> demonstriert werden.

---

Parallel zur Umwandlung von Alkanen zu Olefinen entwickelte sich auf geringerem Niveau ebenfalls ein steigendes Interesse an der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Alkoholen. Zeitgleich zu seinen Arbeiten an der ODH von Ethylbenzol konnte RUSSEL S. DRAGO bereits 1991 in einer ersten Publikation die Selektivoxidation von Alkoholen an kohlenstoffbasierten Molekularsieben demonstrieren, wobei 2-Propanol zu Aceton, Ethanol zu Acetaldehyd und Methanol zu Formaldehyd (indirekt nachgewiesen durch das Folgeprodukt Dimethoxymethan) oxidiert werden konnte.<sup>[57]</sup> Das Interesse an dieser ersten Arbeit war zunächst jedoch gering, vermutlich weil die kohlenstoffbasierten Molekularsiebe unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine erhebliche Selektivität zu typischen Produkten von säurekatalysierten Reaktionspfaden aufwiesen. In diesem Kontext wurde 2-Propanol am Kohlenstoff-Molekularsieb zu erheblichen Teilen zu Propen dehydratisiert, und im Falle des Ethanols entstanden signifikante Mengen Ethylacetat. Es dauerte dementsprechend 20 Jahre bis vor allem das Interesse an der oxidativen Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd wieder auflebte. Dabei konnten 2011 RANDY D. WEINSTEIN in den USA und ab 2016 DANG SHENG SU *et al.* in China im Vergleich zu den kohlenstoffbasierten Molekularsieben an Kohlenstoffnanomaterialien deutlich verbesserte Selektivitäten zu Acetaldehyd erzielen bei gleichzeitig hervorragender Langzeitstabilität (> 500 h TOS).<sup>[58,59]</sup> Neben Kohlenstoffnanofasern wurden MWCNT's eingesetzt, wobei mit N-dotierten MWCNT's Selektivitäten zu Acetaldehyd von bis zu 85 % bei einem Umsatz von 72 % erreicht werden konnten.<sup>[60]</sup>

2020 von QI *et al.* veröffentlichte Ergebnisse zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an Kohlenstoffnanoröhren verdeutlichen jedoch, dass im Gegensatz zur ODH von Ethylbenzol bei der kohlenstoffkatalysierten Umsetzung von Alkoholen säurekatalysierte Nebenreaktionen eine signifikante Herausforderung darstellen. An MWCNT's als Katalysator wurde in diesem Zusammenhang neben Formaldehyd (FA) als Zielprodukt der oxidativen Dehydrierung (Selektivität ~30 %) vor allem das Säureprodukt Dimethylether (Selektivität ~60 %, bei 320 °C und einem Methanolumsatz von ~60 %) erhalten.<sup>[61]</sup>

Trotz des unbestreitbar hohen Potentials ergaben sich Probleme bei der Anwendung von Kohlenstoffnanomaterialien in der heterogenen Katalyse. Dabei spielte die Partikelgröße eine übergeordnete Rolle, da die feinen Pulver schwierig in der Handhabung sind und in Festbettreaktoren einen massiven Druckverlust und damit verbunden *moving bed* - Phänomene („sich verschiebendes Bett“) verursachen. Zusätzlich waren die Gesundheitsrisiken, die ein Umgang mit den lungengängigen Nanokohlenstoffen verursachte, lange unklar. Diese Rahmenbedingungen führten ab 2005 zu wachsendem Interesse an der Immobilisierung von Kohlenstoffnanomaterialien auf geeigneten Trägern mit dem Ziel die Nanomaterialien in eine makroskopische Form zu überführen, ohne dabei katalytische Aktivität zu verlieren. Obwohl die Immobilisierung unter Erhalt der katalytischen Aktivität auf verschiedensten Trägermaterialien (Aktivkohle<sup>[62,63]</sup>, Kohlenstoff-Filz<sup>[64–66]</sup>, Silica<sup>[67]</sup>, Siliciumcarbid-Schaum<sup>[68]</sup> und selbst auf Lava<sup>[69]</sup>) gelang, wobei jedoch aufgrund des geringeren Aktivmaterialanteils die Raum-Zeit-Ausbeute deutlich sinkt. In Konsequenz warten Kohlenstoffnanomaterialien bis heute auf eine industrielle Anwendung als Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Entwicklung kohlenstoffbasierter Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen in drei Phasen der Materialevolution eingeteilt werden kann. Getrieben von den Limitationen des industriellen Prozesses der Styrol-Herstellung durch direkte Dehydrierung von Ethylbenzol wurden in den 1970er Jahren bei Dow Chemicals Co. in den USA (und zeitgleich in Baku in der UdSSR) Metallphosphate als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol entwickelt, deren Aktivität 1983 von EMIG und HOFMANN auf katalytisch aktive Koksablagerungen zurückgeführt werden konnte.

---

Diese geträgerten Koksabscheidungen wiesen verhältnismäßig geringe spezifische Oberflächen auf, wodurch sich vor allem das akademische Interesse ab 1987 hin zu hochporösen Kohlenstoffkatalysatoren verlagerte. Obwohl mit diesen Systemen erhebliche Aktivitätssteigerungen erzielt werden konnten, stellte die geringe Stabilität der amorphen Aktivkohlen bzw. kohlenstoffbasierten Molekularsiebe unter Reaktionsbedingungen ein erhebliches Hindernis dar. Dieses Hindernis konnte ab 2001 mit dem Aufkommen von Kohlenstoffnanomaterialien überwunden werden, die neben verhältnismäßig hohen spezifischen Oberflächen aufgrund ihres  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffgerüsts eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit aufwiesen. Der Einsatz von Kohlenstoffnanomaterialien sorgte auch für eine Diversifizierung des Substratspektrums: Wurde bislang fast ausschließlich die ODH von Ethylbenzol untersucht, konnte nun ebenso eine katalytische Aktivität bei der oxidativen Dehydrierung von niedermolekularen Alkanen zu den entsprechenden Olefinen sowie von Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden demonstriert werden. Trotz ihres immensen Potentials und der Anstrengungen Handhabungsprobleme von Nanokohlenstoff durch Immobilisierung auf verschiedensten Trägern zu umgehen, warten Kohlenstoffnanomaterialien jedoch bis heute vergeblich auf eine industrielle Anwendung.

### **2.1.2. Struktur-Wirkungsbeziehungen in der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung**

Für die technische Nutzung eines Materials als heterogener Katalysator müssen letztendlich sowohl Aktivität und Selektivität als auch Stabilität unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen gegeben sein. Im Fall von kohlenstoffbasierten Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen sind die genannten Eigenschaften wiederum Konsequenz des Zusammenspiels von Morphologie, Textur, Kristallinität und Oberflächenchemie. Dabei ist mit Morphologie in dieser Arbeit die „makroskopische“, äußere Gestalt des Materials gemeint, abgegrenzt von der Textur, mit der die physikalischen Eigenschaften der inneren und äußeren Oberfläche gemeint sind, wie etwa die Größe der spezifischen Oberfläche sowie die Struktur des Porensystems.

*Morphologie* – Bezüglich der Morphologie sind Kohlenstoffkatalysatoren für oxidative Dehydrierung vor allem in Kohlenstoffnanomaterialien, also Kohlenstoffe mit Partikelgrößen im Nanometerbereich und Kohlenstoffe mit Partikelgrößen in der Dimension von Milli- bzw. Mikrometern einzuteilen. Nano-Kohlenstoffe in Pulverform weisen dabei aufgrund der geringen Partikelgröße neben den Gesundheitsrisiken bei der Handhabung eine geringe Schüttdichte und mechanische Stabilität auf. Beides spielt eine Rolle für die Anwendung als Festbettkatalysator, da die geringe Schüttdichte zu niedriger volumetrischer Aktivität führt, während die hohe Kompressibilität der Nanokohlenstoff- Pulverschüttungen in Kombination mit der geringen Partikelgröße zu Problemen mit unkontrolliertem Druckverlust über die Katalysatorschüttung führt.<sup>[70]</sup> Dementsprechend gab es signifikante Anstrengungen Kohlenstoffnanomaterialien durch Extrusion<sup>[71]</sup> oder Immobilisierung<sup>[63,65–67]</sup> auf geeigneten Trägern in eine „makroskopische“ Form zu überführen um Schüttdichte und mechanische Stabilität zu erhöhen. Diese Probleme sind bei Kohlenstoffmaterialien mit Partikelgrößen im Milli- und Mikrometerbereich weniger ausgeprägt, da sowohl Schüttdichte als auch mechanische Stabilität der Pulverschüttungen deutlich höher sind.

*Textur* – Bezüglich des Einflusses der Textur auf die katalytischen Eigenschaften werden poröse Kohlenstoffe und Kohlenstoffnanomaterialien im Folgenden getrennt betrachtet.

Durch den Einsatz hochporöser Kohlenstoffe wie etwa Aktivkohlen oder kohlenstoffbasierter Molekularsiebe mit spezifischen Oberflächen  $\geq 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  konnte die

---

katalytische Aktivität im Vergleich zu den geträgerten Koksschichten mit spezifischen Oberflächen um  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erheblich gesteigert werden. Dabei konnte bei vergleichbarer Katalysatorbelastung durch den Einsatz eines Kohlenstoffmolekularsiebes mit einer angegebenen spezifischen Oberfläche von  $> 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eine Styrolausbeute von 70 % bei  $350^\circ\text{C}$  erzielt werden, verglichen mit 47 % Ausbeute bei  $450^\circ\text{C}$  an einer Koksabscheidung auf einem Zirkoniumphosphatträger mit einer spezifischen Oberfläche von  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[19,38]</sup> *Post mortem* Untersuchungen an diesen hochmikroporösen Kohlenstoffmolekularsieben konnten jedoch belegen, dass über längere Katalysatorlaufzeiten ( $> 20 \text{ h TOS}$ ) eine signifikante Verkokung der Mikroporen (Porendurchmesser  $< 2 \text{ nm}$ ) stattfindet, wobei die spezifische Oberfläche signifikant abnimmt und ein Aktivitätsverlust von bis zu 90 % beobachtet werden kann. Diese rapide Desaktivierung betrifft vor allem mikroporöse Materialien, Kohlenstoffkatalysatoren die neben Mikroporen auch noch Meso- (Porendurchmesser zwischen 2 und 50 nm) und Makroporen (Porendurchmesser  $> 50 \text{ nm}$ ) aufweisen verlieren unter denselben Bedingungen in deutlich geringerem Maß an spezifischer Oberfläche und damit an Aktivität.<sup>[37,39]</sup> Ein ähnliches Verhalten konnte auch an Aktivkohle als Katalysator in der ODH von Ethylbenzol beobachtet werden, wobei 5 h TOS bei  $350^\circ\text{C}$  genügten, um das Mikroporenvolumen um 95 % zu reduzieren bei einer gleichzeitigen Massezunahme des Katalysators von rund 20 %. Das Mesoporensystem der getesteten Aktivkohlen war in diesen Versuchen deutlich weniger von Verkokung betroffen, und Katalysatoren mit höherem Mesoporenanteil zeigten im Vergleich nach 5 h TOS auch eine höhere Aktivität.<sup>[72]</sup> An CMK-3, einem Kohlenstoff mit hohem Mesoporenanteil, konnte schließlich ein über 50 h TOS stabiles Umsatz/Selektivitätsverhalten erzielt werden. Dabei konnte ein Verkoken des Katalysators zwar nicht verhindert werden (die spezifische Oberfläche ging von  $983 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $211 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zurück), dies hatte jedoch scheinbar keinen signifikanten Einfluss auf die katalytische Aktivität des Materials.<sup>[73]</sup> Die beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Textur poröser Kohlenstoffkatalysatoren und ihrer Aktivität bzw. Desaktivierung beziehen sich ausschließlich auf die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol. Inwiefern ähnliche Zusammenhänge für die ODH von Alkoholen existieren, wird durch vorhandene Publikationen nicht geklärt.

Im Falle der Textur von Kohlenstoffnanomaterialien liegt keine innere Porosität vor, die quantifizierbare spezifische Oberfläche ist dementsprechend identisch mit der (geometrischen) äußeren Oberfläche der Kohlenstoffpartikel. Die Partikelgröße im Nanometerbereich sorgt in diesem Zusammenhang jedoch für verhältnismäßig hohe spezifische Oberflächen im Bereich von bis zu  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für *onion-like carbon*<sup>[47]</sup> und  $50 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für MWCNT's.<sup>[45,74,75]</sup> Die Abwesenheit eines Porensystems bei gleichzeitig hoher spezifischer Oberfläche ist aus Perspektive der heterogenen Katalyse positiv, da die äußere Oberfläche von Kohlenstoffnanomaterialien für Reaktanden gut zugänglich ist und die mit Porendiffusion assoziierten Transportwiderstände entfallen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Textur von Kohlenstoffnanomaterialien auch einen positiven Effekt auf das Verkokungsverhalten hat: Während der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an MWCNT's konnte zwar in manchen Fällen eine Abnahme der spezifischen Oberfläche als Folge längerer Katalysatorlaufzeiten beobachtet werden, jedoch können Koksablagerungen als Ursache dieser Texturveränderungen durch fehlende Gewichtszunahme der Katalysatoren und *post mortem* Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ausgeschlossen werden.<sup>[45,46,50]</sup> Die Abnahme der spezifischen Oberfläche von Kohlenstoffnanomaterialien geht in diesem Kontext selten mit einer Aktivitätsabnahme einher, wobei Faktoren wie die Kristallinität oder Anzahl und Identität sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol einen größeren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysators ausüben.<sup>[50]</sup>



---

*Kristallinität* – Es existieren zwei verschiedene Formen von kristallinem Kohlenstoff, die sich in der Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome und damit in der räumlichen Anordnung sowie in ihren Eigenschaften unterscheiden. Graphit, das thermodynamisch stabilste Kohlenstoffallotrop weist dabei ein hexagonales Kristallsystem auf, welches aus parallel angeordneten konjugierten, aromatischen Schichten besteht. Die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome einer Basalebene sind dabei kovalent verknüpft, während zwischen den Ebenen lediglich van-der-Waals Kräfte wirken. Diamant, das  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffallotrop kristallisiert hingegen in einem kubischen Kristallsystem, wobei jedes Kohlenstoffatom tetraedisch mit vier weiteren Kohlenstoffatomen über kovalente Bindungen verknüpft ist. Bezüglich der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol wird vor allem  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff mit katalytischer Aktivität in Verbindung gebracht. In diesem Kontext wurde an Nanodiamant beobachtet, dass unter Reaktionsbedingungen eine oberflächliche Umwandlung von  $sp^3$ - in  $sp^2$ -hybridisierte Domänen stattfindet.<sup>[76]</sup> Parallel zu dieser Umwandlung geht eine Anfänglich hohe Selektivität zum *Cracking*-produkt (Spaltprodukt) Benzol zugunsten einer hohen Styrolselektivität zurück. Dabei wird  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffdomänen aufgrund ihres ausgedehnten Systems delokalisierten  $\pi$ -Elektronen zugeschrieben, ionische bzw. radikalische Übergangszustände besser (durch Delokalisation) stabilisieren zu können, wodurch höhere Redox-Aktivitäten ermöglicht werden. Die meisten der in der Literatur untersuchten aktiven kohlenstoffbasierten Dehydrierungskatalysatoren weisen daher eine überwiegende  $sp^2$ -Hybridisierung auf.<sup>[47,76]</sup>

Die zwischen 1987 und 2001 in der Ethylbenzol ODH untersuchten hochporösen Kohlenstoffe (z. B. Aktivkohlen) weisen zwar eine überwiegende  $sp^2$ -Hybridisierung auf, zeigen jedoch keine Kristallinität im Sinne einer ausgeprägten Fernordnung der Kohlenstoffatome. Aktivkohlen sind vielmehr aus sehr kleinen Graphitkristalliten aufgebaut, die jeweils nur wenige Kohlenstofflagen dick sind und keine Vorzugsorientierung relativ zueinander aufweisen.<sup>[77]</sup> Diese defektreiche Mikrostruktur bietet Sauerstoff während der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol eine hohe Anzahl von Zentren für Chemisorption. Da die Oxidation mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen weitere Defekte im Kohlenstoffgerüst erzeugt, wurde durch temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) beobachtet, dass die Oxidationsbeständigkeit von Aktivkohlen unter Reaktionsbedingungen bei 350 °C bei längeren Katalysatorlaufzeiten immer weiter abnimmt. Sobald die zunehmende Oxidationsgeschwindigkeit des Kohlenstoffgerüsts die Abscheiderate von Koks auf der Aktivkohle übersteigt, kommt es zur Totaloxidation des Katalysators. Geringere Reaktionstemperaturen oder eine Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks können das Problem in diesem Zusammenhang nicht lösen, sondern bewirken lediglich eine Verzögerung.<sup>[21]</sup>

Die Totaloxidation des Katalysators unter Reaktionsbedingungen kann durch den Einsatz von kristallinen,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffmaterialien verhindert werden. Kohlenstoffnanomaterialien wie etwa MWCNT's weisen in diesem Kontext eine weitaus höhere Kristallinität auf als Aktivkohlen, und verbrennen dadurch in sauerstoffhaltigen Atmosphären bei deutlich höheren Temperaturen.<sup>[45]</sup> Dabei ist Kristallinität im Hinblick auf  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe ein äußerst unscharf definierter Begriff, da zwischen amorphem Kohlenstoff und einem perfekten Graphitkristall verschiedenste Zwischenformen auftreten können. Dies ist gut ersichtlich an einem Experiment von DELGADO *et al.*, bei dem MWCNT's bei Temperaturen von 700 bis 3000 °C thermisch nachbehandelt und anschließend als Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol eingesetzt wurde. Dabei wird aus TEM Aufnahmen ersichtlich, dass mit zunehmender Nachbehandlungstemperatur die Fernordnung („Kristallinität“) sukzessive gesteigert werden kann, wobei das bei 3000 °C behandelte Material nahezu perfekt kristallin ist (Abbildung 3). Die gesteigerte Fernordnung spiegelt sich direkt in der Stabilität

gegenüber Sauerstoff wider, wobei die MWCNT's mit der höchsten Fernordnung auch die höchste Oxidationsstabilität aufweisen.<sup>[75]</sup>

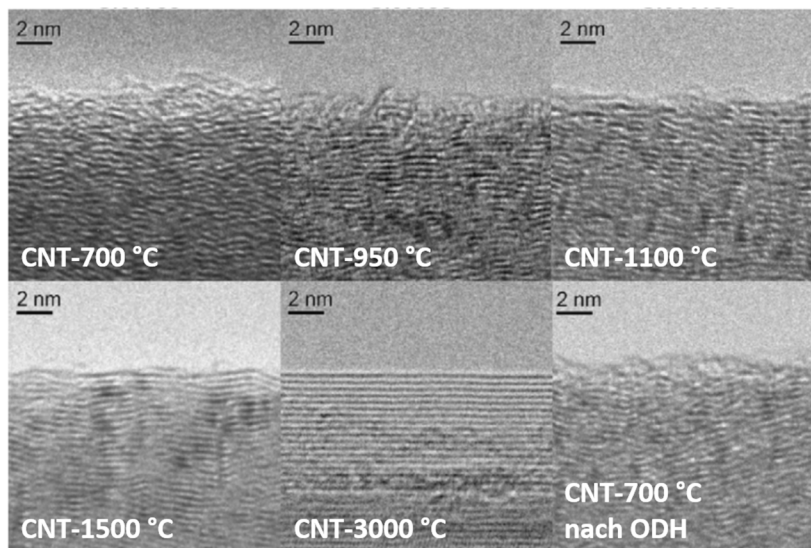


Abbildung 3: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie von thermisch nachbehandelten Kohlenstoffnanoröhren, die anschließend als Katalysatoren bei der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol eingesetzt wurden. Nachdruck mit Genehmigung von [75] Copyright 2010 Elsevier.

Gemessen an der katalytischen Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol verhalten sich die Materialien jedoch antiproportional zu ihrer Kristallinität: Das oxidationslabilste Material ist gleichzeitig der aktivste Katalysator (CNT-700 °C), während sich die bei 3000 °C ausgeheizten MWCNT's vergleichsweise inert verhalten. Diese Beobachtung unterstreicht letztlich die Bedeutung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen: Wenn keine Defekte im Kohlenstoffgerüst für die Sauerstoffchemisorption zur Verfügung stehen, können sich auch keine aktiven Zentren ausbilden (Abbildung 1). Dementsprechend wies der oxidationslabile, aktive Katalysator (CNT-700 °C) einen Sauerstoffgehalt von 12,9 at-% auf, während im Falle des oxidationsstabilen, inaktiven Materials (CNT-3000 °C) lediglich 0,5 at-% Sauerstoff nachgewiesen werden konnte. Ideal sind dementsprechend Materialien, die zwar einerseits eine hinreichende Oxidationsstabilität durch gut ausgebildete graphitische Domänen aufweisen, gleichzeitig aber genug Defekte (z. B. Kristallitkanten, Flächendefekte) für die Verankerung sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen zur Verfügung stellen.<sup>[50,75]</sup>

*Oberflächenchemie* – Dieser Zusammenhang hebt die Wichtigkeit der Oberflächenchemie für kohlenstoffkatalysierte oxidative Dehydrierungen hervor. Die Oberflächenchemie von Kohlenstoffkatalysatoren wird dabei von sauerstoffhaltigen Oberflächenoxiden dominiert, die in vielfältigen Bindungssituationen auftreten und damit ebenso vielfältige Eigenschaften aufweisen. Die katalytische Aktivität eines Kohlenstoffmaterials korreliert in der Regel nicht direkt mit der Sauerstoffbeladung, was zunächst auf die Präsenz von Zuschauerspezies bzw. auf die katalytische Aktivität von nur einigen wenigen Oberflächenoxiden hinweist. In diesem Kontext konnte IWASAWA bereits 1973 an Polynaphthochinon eine katalytische Aktivität hinsichtlich der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol beobachten.<sup>[32]</sup> Ebenso konnten Studien zur Ethylbenzol ODH an wohldefinierten, polymeren Modellsystemen basierend auf Phenanthrenchinon weitere Hinweise auf ein aktives Zentrum liefern, welches aus einem Redoxsystem von Carbonylgruppen und phenolischen Hydroxylgruppen gebildet wird (Abbildung 4).<sup>[78,79]</sup> Diese Modellpolymere zeigten einerseits signifikante katalytische Aktivität bei hohen Styrolselektivitäten, andererseits konnte spektroskopisch die Reduktion von Carbonylgruppen mittels Ethylbenzol (unter Entstehung von Styrol) zu Hydroxylgruppen sowie

deren Reoxidation durch Sauerstoff nachvollzogen werden. Zudem weisen die Modellsysteme viele Eigenschaften auf, die ebenso auch an Kohlenstoffmaterialien beobachtet wurden, unter anderem dass die Wasserstoffabstraktion von Ethylbenzol der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.<sup>[79]</sup> Obwohl die Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffmaterialien unter Reaktionsbedingungen eine besondere Herausforderung darstellt (aufgrund der Vielfalt von chemisch ähnlichen Oberflächenoxiden sowie der hohen Absorption von  $sp^2$ -Kohlenstoff in weiten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums) konnten die Erkenntnisse die an den polymeren Modellkatalysatoren gewonnen wurden, am realen System bestätigt werden. Dies wurde unter anderem durch Einsatz von „near ambient“ Photoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) unter hohen Drücken im Bereich von einigen Millibar)) ermöglicht, wobei ein MWCNT Katalysator einer Atmosphäre aus Butan ausgesetzt wurde während Sauerstoff periodisch zu- und abgeschaltet wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass das Verhältnis von einfach zu doppelt an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff (C-O/C=O) stark zunahm, wenn die Atmosphäre nur aus Butan enthielt, und sich als Folge einer Sauerstoffzugabe wiederum signifikant verringerte.<sup>[55]</sup>

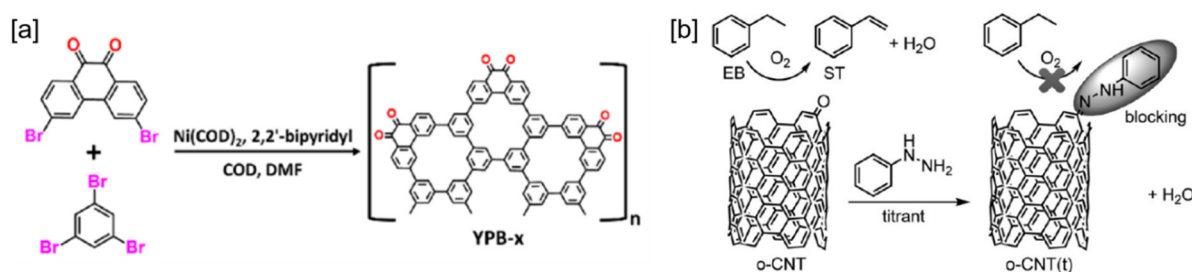


Abbildung 4: [a] Synthese eines Phenanthrenchinon basierten Modellkatalysators für die ODH von Ethylbenzol. Nachdruck mit Genehmigung von [79] Copyright 2017 American Chemical Society. [b] *In situ* „Titration“ mit dem Katalysatorgift Phenylhydrazin. Nachdruck mit Genehmigung von [51] Copyright 2015 John Wiley and Sons.

Weitere experimentelle Hinweise auf das Carbonyl/Hydroxyl-Redoxsystem als aktives Zentrum lieferte eine „*in situ* Titration“ während der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an verschiedenen Nano-Kohlenstoffen, bei der der Reaktionsatmosphäre ein selektives Katalysatorgift (Phenylhydrazin) zudosiert wurde (Abbildung 4). Phenylhydrazin ist ein potentes Nukleophil, welches unter hohen Ausbeuten mit Carbonylgruppen zu Hydrazone reagiert, die anschließend nicht mehr an der oxidativen Dehydrierung teilnehmen können. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Ethylbenzol ODH linear mit der dosierten Menge des Katalysatorgifts abnahm, was einen weiteren Hinweis auf die Rolle von Carbonylgruppen als aktive Zentren lieferte. Außerdem konnte durch die kontrollierte Blockade von aktiven Zentren erstmals die intrinsische Aktivität von Nano-Kohlenstoffen bestimmt werden, wobei die *turnover frequency* (TOF, Anzahl durchlaufener katalytischer Zyklen pro Zeiteinheit) mit  $0,00041\text{ s}^{-1}$  pro Carbonylgruppe angegeben wurde.<sup>[51]</sup>

Ethylbenzol ist als Substrat für die oxidative Dehydrierung an Kohlenstoffkatalysatoren besonders geeignet, da abgesehen von der Totaloxidation keine signifikanten Reaktionspfade zu weiteren Nebenprodukten existieren. Im Fall von Alkoholen als Substrat ist dies nicht gegeben, es wurden neben der oxidativen Dehydrierung zum korrespondierenden Aldehyd auch Folgeoxidationen (Dimethylether ist das Hauptprodukt der Methanol ODH, Ethylacetat ist Hauptnebenprodukt der Ethanol ODH), sowie Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen beobachtet. Die hohe Selektivität zu Säureprodukten ist dabei bemerkenswert, da die Identität des korrespondierenden aktiven Zentrums unklar ist: die thermische Labilität von Carboxylgruppen lässt diese als Ursache der erhöhten Säure/Base-Aktivität des Katalysators unwahrscheinlich erscheinen. Aufgrund der wenigen Publikationen

auf diesem Gebiet kann zu den katalytisch aktiven Zentren für die genannten Nebenreaktionen keine Aussage getroffen werden.<sup>[57–61]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein idealer kohlenstoffbasierter Katalysator für oxidative Dehydrierungen im Hinblick auf die Morphologie eine Mindestpartikelgröße in der Dimension von Mikro- bis Millimetern aufweist, um die mit Nano-Kohlenstoffen assoziierten Handhabungsschwierigkeiten und Gesundheitsrisiken umgehen.

Kristallinität scheint die Schlüsseleigenschaft zu sein, von der die Aktivität und Stabilität von Kohlenstoffkatalysatoren in der ODH von Ethylbenzol letztlich abhängt. Einerseits ermöglichen konjugierte, graphitische Domänen hohe Redox-Aktivitäten durch Stabilisation von Übergangszuständen, andererseits sorgt Kristallinität für die nötige Oxidationsstabilität des Katalysators im sauerstoffhaltigen Reaktionsgemisch. Der ideale Kohlenstoffkatalysator muss in dieser Hinsicht jedoch ein Kompromiss sein: Eine hohe Kristallinität ist in der Regel nur unter signifikantem Verlust von spezifischer Oberfläche erreichbar, zudem sind die Defekte des graphitischen Kristallgitters als Ankerpunkt für Oberflächenoxide wichtiger Bestandteil der aktiven Zentren.

Die Textur des Kohlenstoffmaterials spielt vor allem im Zusammenhang mit Verkokung eine wichtige Rolle. Hierbei ist ein hoher Mikroporenanteil von Nachteil, da dieses Porenvolumen während der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol schnell durch Koksabscheidungen verschlossen wird. Weitgehend mesoporöse Katalysatoren sind von dieser Form der Desaktivierung deutlich weniger betroffen, und weisen über längere Katalysatorlaufzeiten deutlich höhere Aktivitäten auf als mikroporöse Kohlenstoffe. Bei graphitischen Kohlenstoffnanomaterialien wird eine Verkokung der gut zugänglichen, äußeren Oberfläche selten beobachtet. In diesem Fall limitieren oft andere Faktoren wie etwa Konzentration und Identität der Oberflächenoxide die Katalysatorleistung. Inwieweit die Verkokung des Porensystems von Kohlenstoffkatalysatoren abhängig vom Substrat ist, ist nicht bekannt.

Die katalytische Aktivität von Kohlenstoffmaterialien korreliert nicht direkt mit der Konzentration von Sauerstoffoberflächengruppen. Auf den Kohlenstoffkatalysatoren entsteht durch Chemisorption von Sauerstoff an Defekten des Graphitgitters vielmehr ein vielfältiges Oberflächenoxidensembel, von denen jedoch die wenigsten direkt an der Reaktion beteiligt sind. Aktives Zentrum für kohlenstoffkatalysierte oxidative Dehydrierungen ist ein an Defekten des Graphitgitters verankertes Redoxsystem aus Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen. Die aktiven Zentren für Nebenreaktionen im Falle der oxidativen Dehydrierung von Alkoholen sind bislang nur unzureichend untersucht (Abbildung 5).

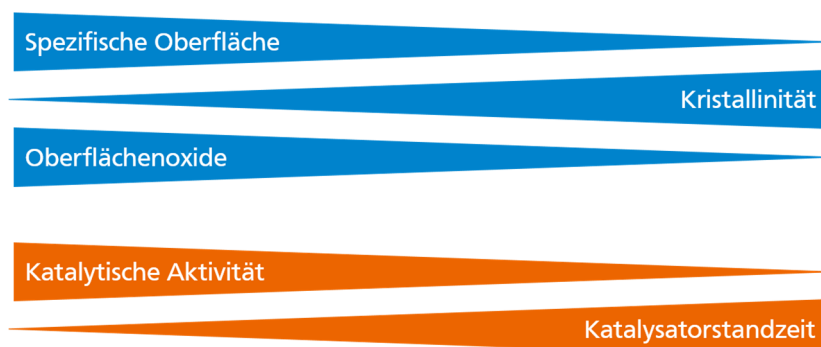


Abbildung 5: Vereinfachte Zusammenfassung von Struktur-Wirkungsbeziehungen bei der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol.



## 2.2. Oberflächenoxide auf Kohlenstoffen

Aus einem organisch-chemischen Blickwinkel ähnelt Kohlenstoff vor allem im Hinblick auf sauerstoffhaltige Oberflächengruppen einem großen, organischen Molekül. Dementsprechend sind alle aus der organischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen, die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen, auf der Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien anzutreffen.<sup>[80–82]</sup> Einige der häufig anzutreffenden Oberflächengruppen sind Carbonsäuren **1** und Carbonsäurederivate wie Lactone **2** und Carbonsäureanhydride **3**. Weiterhin sind Ether **4** und verschiedene Alkohole **5** sowie Carbonylgruppen wie etwa Aldehyde **6**, Ketone **7** und Chinone **8** verbreitete Oberflächengruppen (Abbildung 6).<sup>[80–82]</sup>

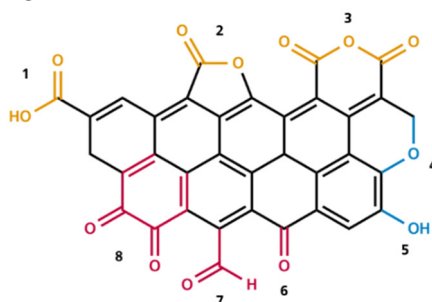


Abbildung 6: Modell von sauerstoffhaltigen Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff.

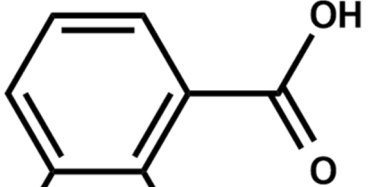
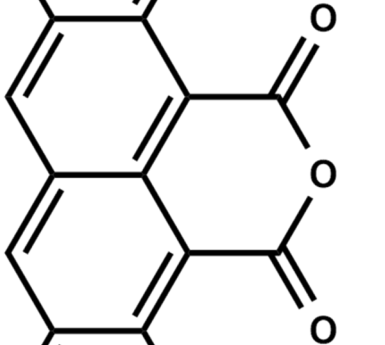
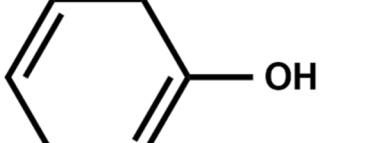
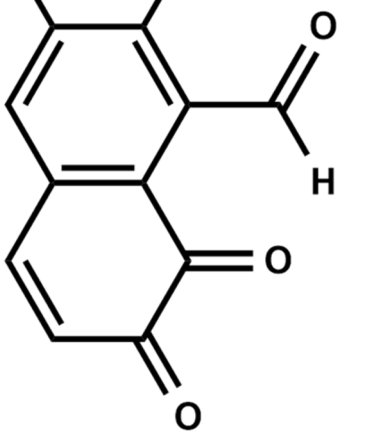
Die Oberflächenchemie eines Kohlenstoffmaterials wird maßgeblich von der An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoffoberflächengruppen geprägt.<sup>[17]</sup> Die Oberflächenpolarität zum Beispiel, eine Schlüsseleigenschaft für die Adsorption von Gasen und die Benetzung durch Flüssigkeiten, wird oft durch die Gesamtmenge und Art der Sauerstofffunktionalitäten auf der Kohlenstoffoberfläche bestimmt. Während reiner Kohlenstoff einen überwiegend unpolaren Charakter aufweist, ermöglicht die Besetzung einer Kohlenstoffoberfläche mit Sauerstoff polare Wechselwirkungen mit Gasen oder Flüssigkeiten, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen. Bei näherer Betrachtung können einzelne Sauerstoffoberflächengruppen einen sauren (Carbonsäuren, Anhydride, Lactone, Phenole) oder basischen Charakter (ketonische Carbonylgruppen) aufweisen, einige stellen potente Redoxpaare dar (Phenole/Carbonylgruppen), je nach Oxidationszustand und Bindungssituation.<sup>[81]</sup>

### 2.2.1. Analytik von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen

Für die Analytik von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen wurden verschiedene Methoden entwickelt, die Unterschiede in der thermischen Stabilität (Temperaturprogrammierte Desorption, TPD), der elektronischen Struktur bzw. im Oxidationszustand (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), der Bindungssituation (Infrarotspektroskopie, IR-Spektroskopie) und der Acidität (Potentiometrische Titration, Boehm Titration) ausnutzen.

*Temperaturprogrammierte Desorption* – Oberflächenoxide auf Kohlenstoffen unterschieden sich in ihrer thermischen Stabilität. Um diese Eigenschaft für die Analytik ausnutzen zu können, wird eine Kohlenstoffprobe in einem Inertgasstrom von Raumtemperatur auf Temperaturen von 1000 – 1200 °C geheizt, wobei das Abgas zeitaufgelöst analysiert wird. Typische Zersetzungsprodukte von Kohlenstoffoberflächenoxiden sind CO<sub>2</sub>, dass durch die Desorption von Carbonsäurederivaten freigesetzt wird, sowie CO, das beim thermischen Zerfall von Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen und Chinonen emittiert wird (Tabelle 1).

Tabelle 1: Desorptionstemperaturen und -produkte ausgewählter Oberflächenoxide während der TPD.

Oberflächenoxid	Zersetzungs- produkte	Desorptions Temperatur	Quelle
	CO <sub>2</sub>	327 °C	[83]
		200 – 250 °C	[84]
		340 °C	[85]
		310 °C	[86]
		252 °C	[87]
		275 °C	[88]
	CO <sub>2</sub>	627 °C	[89]
		350 – 400 °C	[84]
		127 – 627 °C	[90]
		650 °C	[85]
		625 °C	[86]
		252 – 620 °C	[87]
	CO + CO <sub>2</sub>	650 °C	[88]
		627 °C	[83]
		627 °C	[89]
		350 – 450 °C	[84]
		470 °C	[85]
		440 °C	[86]
	CO	315 – 620 °C	[87]
		435 – 460 °C	[88]
		700 °C	[85]
		> 670 °C	[87]
		620 – 800 °C	[88]
		735 °C	[88]
	CO	600 – 700 °C	[84]
		700 °C	[85]
		620 – 800 °C	[87]
		735 °C	[88]
	CO	680 °C	[91]
		280 °C	[85]
		800 – 1000 °C	[87]
		920 °C	[88]
	CO	800 – 900 °C	[84]
		680 °C	[91]
		280 °C	[85]
		310 °C	[86]
	CO	800 – 1000 °C	[87]
		800 – 900 °C	[84]
		680 °C	[91]
		700 °C	[85]
		800 – 1000 °C	[87]
		920 °C	[88]

Die in Tabelle 1 aufgeführten Zersetzungstemperaturen der einzelnen Oberflächenoxide unterscheiden sich teils erheblich. Ein trivialer Grund für diese Unterschiede könnten Fehlinterpretationen in der Literatur sein, die aufgrund des Fehlens von analytischen Standards (Kohlenstoffe mit definiertem Oberflächengruppenensemble) schwer zu vermeiden sind. Weiterhin spielen auch Einflüsse experimenteller Parameter wie etwa die verwendete Heizrampe, der Volumenstrom des Inertgases und der Reaktoraufbau auf Desorptionstemperatur und Signalbreite eine Rolle. Zudem werden verschiedene Kohlenstoffgrundgerüste betrachtet, und es ist unwahrscheinlich, dass ein bestimmtes Oberflächenoxid auf einer ungeordneten  $sp^3/sp^2$ -hybridisierten Aktivkohle dieselbe Zersetzungstemperatur aufweist wie auf einem kristallinen,  $sp^2$ -hybridisierten CNT. Darüber hinaus kann auch die Porenstruktur des untersuchten Kohlenstoffmaterials durch Porendiffusionseffekte für eine Verschiebung und Verbreiterung der Desorptionsbereiche verantwortlich sein. Neben der Lage des Desorptionsmaximums ist vor allem auch die Breite der angegebenen Zersetzungsgebiete oft problematisch. Im Falle heterogener Kohlenstoffe wie Aktivkohlen führt eine Vielzahl chemischer Umgebungen einzelner Oberflächenoxide zu einem breiten Desorptionsbereich, was schließlich wiederum zu größeren Problemen mit überlappenden Signalen führt. Weiterhin kann die beobachtete Desorptionstemperatur eines bestimmten Oberflächenoxides auch durch Stofftransportwiderstände von der intrinsischen Zersetzungstemperatur der funktionellen Gruppe abweichen, wobei die Porosität der Probe und das Verweilzeitverhalten der Messapparatur eine Rolle spielen können.

Neben den direkten Zersetzungsprodukten  $CO_2$  und  $CO$ , wird bei der TPD oft chemisorbiertes Wasser (Emission ab  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) detektiert, dass als Folge von Kondensationsreaktionen benachbarter Oberflächengruppen entsteht. Dabei können Carboxylgruppen zu Anhydriden kondensieren, Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen zu Lactonen und Hydroxylgruppen zu Ethern. Diese thermisch induzierte Umwandlung von Oberflächenoxiden verfälscht das Analyseergebnis, da die tatsächliche Konzentration (vor der Einwirkung hoher Temperaturen während der TPD) von Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen unterschätzt und die Konzentration von Anhydriden, Lactonen und Ethern überschätzt wird. Da das Auftreten von Kondensationsreaktionen direkt benachbarte Oberflächengruppen erfordert, sind die Auswirkungen dieser Nebenreaktionen bei Kohlenstoffen mit hoher Oberflächenoxid-Dichte wahrscheinlicher. Neben Kondensationsreaktionen ist es ebenso denkbar, dass das Boudouard-Gleichgewicht und die Wassergas-Shift-Reaktion das Analyseergebnis beeinflussen. In allen drei Fällen, Kondensationsreaktionen, Boudouard-Gleichgewicht und Wassergas-Shift-Reaktion sind die tatsächlichen Auswirkungen auf das Analyseergebnis weitgehend unbekannt (Abbildung 7).<sup>[87]</sup>

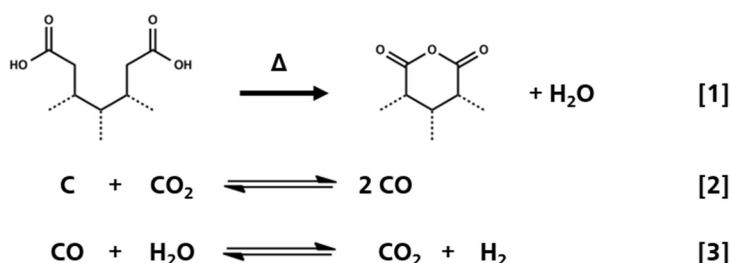


Abbildung 7: Nebenreaktionen bei der Analyse von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen mittels TPD: [1] Kondensationsreaktion zwischen Carboxylgruppen, [2] Boudouard-Gleichgewicht und [3] Wassergasshift-Reaktion.

**Röntgenphotoelektronenspektroskopie** – Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf der Absorption von monochromatischer Röntgenstrahlung durch kernnahe Elektronen. Diese Absorption bewirkt zunächst eine Anregung des Elektrons, wobei das angeregte Elektron

---

in letzter Instanz den Festkörper verlässt. Aufgrund der begrenzten freien Weglänge der angeregten Elektronen im Festkörper gelingt es jedoch lediglich oberflächennahen Photoelektronen den Festkörper zu verlassen, wobei die Dicke der Schicht, aus der eine Photoelektronenemission möglich ist, vom Material abhängt. Aus der kinetischen Energie der detektierten Elektronen kann unter Berücksichtigung der Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung auf die Bindungsenergie der Elektronen geschlossen werden. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für ein bestimmtes Orbital eines Elementes, was eine qualitative Analyse der Oberfläche ermöglicht. Neben der Qualitativen Analyse kann unter Kenntnis des Wirkungsquerschnittes für das jeweilige Element/Orbital über die Integration der Messsignale auch eine quantitative Oberflächenanalyse durchgeführt werden.<sup>[92]</sup>

Die Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen wird zudem von der chemischen Umgebung des Atoms beeinflusst, wobei Bindungsverhältnis und Oxidationszustand geringfügige Verschiebungen der Bindungsenergie (im Bereich von wenigen eV) bewirken.<sup>[92]</sup> Im Falle des C1s Orbitals eines mit Oberflächenoxiden besetzten Kohlenstoffes können verschiedenste Kohlenstoffspezies unterschieden werden, die sich in Bindungspartnern und Bindungssituation unterscheiden. In diesem Kontext ist die Oberflächenkonzentration von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff zugänglich, sowie die Konzentration von Kohlenstoffspezies die einfach (C-O, korrespondiert mit Alkoholen, Ether und Estern), zweifach (C=O, korrespondiert mit Ketonen, Aldehyden und Quinonen) oder dreifach (O-C=O, korrespondiert mit Carboxylgruppen, Anhydriden und Lactonen) an Sauerstoff gebunden sind. Wird das O1s Orbital betrachtet, kann zwischen physisorbiertem Wasser, Carbonylsauerstoff (O=C, in Anhydriden, Lactonen, Aldehyden, Ketonen und Chinonen), Sauerstoff in Carboxylgruppen (Aufgrund der Mesomeriestabilisierung der Carboxylgruppe ist die Bindungssituation beider Sauerstoffatome gleich, und besitzt überlagernd sowohl  $\pi$ - als auch  $\delta$ -Charakter) und einfach gebundenem Sauerstoff (R-O-R, korrespondiert mit Alkoholen, Ethern, Lactonen) unterschieden werden.<sup>[93]</sup>

Da XPS sensitiv auf den Bindungs- bzw. Oxidationszustand eines bestimmten Elements reagiert, können z.B. Lactone nicht von Anhydriden unterschieden werden (in Präsenz vieler verschiedener Oberflächenoxide (vgl. Abbildung 6)). Eine weitere Herausforderung bei der Nutzung von XPS zur Analyse von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen liegt in der mathematischen Auswertung der XPS-Spektren durch die Kurvenanpassung der Beiträge einzelner Oberflächenspezies an die Messdaten, die notwendig ist, um Konzentrationen von Kohlenstoff- oder Sauerstoffspezies eines bestimmten Bindungszustandes zu bestimmen. In diesem Kontext finden sich in der Literatur mehrere konkurrierende Anpassungsverfahren (insbesondere zur Analyse der O1-Region), in denen den einzelnen Spezies teils signifikant unterschiedliche Bindungsenergien zugeordnet werden.<sup>[84,85,88,93–95]</sup>

*Infrarotspektroskopie* – IR-Spektroskopie nutzt als Schwingungsspektroskopie Infrarotstrahlung um Molekülschwingungen anzuregen. Die absorbierte Wellenlänge ist dabei charakteristisch für Bindungspartner und Bindungssituation der angeregten Struktur (Tabelle 2). IR-Spektroskopie kann in verschiedensten Anordnungen betrieben werden, so zum Beispiel in Transmission, in speziellen Aufbauten aber auch in Reflektion. Eine spezielle Anordnung für die IR-Spektroskopie in Reflektion ist die DRIFT-Spektroskopie (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*). Dabei wird Infrarotstrahlung mittels eines Parabolspiegels auf die Oberfläche einer Pulverprobe fokussiert. Die Infrarotstrahlung wechselwirkt beim Auftreffen auf die Probenpartikel durch Reflektion, Beugung und Brechung mit der Probe, zusätzlich werden durch Absorption Molekülschwingungen der Probe angeregt. Ein Teil der Infrarotstrahlung verlässt die Probe nach mehrfacher Wechselwirkung wieder, und wird von einem zweiten Parabolspiegel gesammelt und fokussiert zum Detektor weitergeleitet. Der

Vorteil dieser Infrarotspektroskopie-Technik liegt einerseits darin dass die Probe während der Messung nicht zerstört wird, zudem ist keine Probenpräparation notwendig.<sup>[96]</sup>

Das größte Problem der Anwendung von IR-Spektroskopie besteht in der hohen Eigenabsorption von Kohlenstoffmaterialien, sodass nur Proben mit sehr hohem Sauerstoffanteil ohne weiteres mittels DRIFTS untersucht werden können.<sup>[97]</sup> Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, kann die Probe jedoch auch mit einem geeigneten, IR-transparenten Material (KBr, CaF) stark verdünnt werden, wodurch die hohe Eigenabsorption des Kohlenstoffs weniger stark ins Gewicht fällt.<sup>[98,99]</sup>

Tabelle 2: IR-Absorptionsbereiche verschiedener Oberflächenoxide auf Kohlenstoffen.

Oberflächenoxid	Spektralregion [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Quelle
	1000 – 1500 ( $\nu\text{C-O}$ , $\delta\text{O-H}$ , $\delta\text{C-H}$ )	1500 – 2000 ( $\nu\text{C=O}$ , $\nu\text{C=C}$ )	
Carboxylgruppen	1120 – 1265	1700 – 1765	[80,84,97,100–108]
Carbonate	1100 – 1500	1590 – 1660	[80,84,100–102,105]
Lactone	1160 – 1370	1675 – 1790	[80,84,89,97,100,103,106,109,110]
Anhydride	980 – 1300	1740 – 1880 (2 Banden)	[80,89,101,102,107]
Ether	1000 – 1300		[80,84,100,104,109]
Hydroxylgruppen	1000 – 1275		[80,84,99,104,105]
Ketone	–	1660 – 1740	[99,100,104,105,108,111]
Aldehyde	–	1720	[102,108]
Chinone	–	1550 – 1690	[80,84,99,104,109,111]
C=C (in Konjugation mit Oberflächenoxiden)	–	1500 – 1660	[80,84,89,100,101,104]

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die der Literatur entnommenen Absorptionsbereiche der individuellen Oberflächengruppen sehr breit, und Überlagern in signifikantem Ausmaß. Aufgrund der ähnlichen chemischen Strukturen kommt es im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingung ( $\nu\text{C=O}$ ) zwischen 1650 und  $1850\text{ cm}^{-1}$  zur Überlagerung der Absorptionen von acht verschiedenen Spezies. Der Bereich der  $\nu\text{C-O}$ ,  $\delta\text{O-H}$  (O-H Deformationsschwingung) und  $\delta\text{C-H}$  ( $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) ist ebenfalls von signifikantem Überlapp der Absorptionen geprägt. Ähnlich wie bei der TPD ist dies vermutlich teilweise Konsequenz von Fehlinterpretationen, die aufgrund fehlender analytischer Standards nicht vermeidbar sind. Darüber hinaus spielt das Kohlenstoffgrundgerüst eine Rolle ( $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ -Hybridisierung, Kristallinität), bei Kohlenstoffen mit heterogenen Oberflächen ist davon auszugehen, dass die große Anzahl an möglichen chemischen Umgebungen eine starke Bandenverbreiterung bewirkt.

*Titration* – Mit Titrationsmethoden werden die Säure-Base Eigenschaften von Kohlenstoffoberflächenoxiden untersucht. Bei der klassischen, potentiometrischen Titration wird das Kohlenstoffmaterial in einem flüssigen Elektrolyten suspendiert und zunächst bezüglich des Protonierungsgrades in einen definierten Ausgangszustand gebracht. Dies geschieht durch das Einstellen eines bestimmten pH-Wertes (z. B. pH 3, um eine vollständige Protonierung aller Oberflächenoxide zu erreichen). Nach dem Equilibrieren der Probe beginnt die eigentliche Titration mit der kontrollierten Zugabe einer verdünnten Base, wobei der pH-Wert in Abhängigkeit der Basenzugabe gemessen wird. Anhand des Äquivalenzpunktes kann

---

im Falle der potentiometrischen Titration die Anzahl saurer Oberflächengruppen, bzw. die sogenannte Ionenaustauschkapazität bestimmt werden.<sup>[112]</sup> Eine weitere Titrationstechnik ist die sogenannte Boehm-Titration, bei der eine Kohlenstoffprobe mit vollständig protonierten Oberflächenoxiden in verdünnten Lösungen von  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  suspendiert wird. Die Kohlenstoffprobe wird bis zu Gleichgewichtseinstellung mit den verschiedenen starken Basen kontaktiert, wobei der Basenverbrauch anschließend durch Rücktitration bestimmt wird. Durch die unterschiedlichen  $\text{pK}_\text{B}$ -Werte der eingesetzten Basen stellen sich verschiedene pH-Werte ein, die eine Diskriminierung acider Oberflächenoxide anhand ihres  $\text{pK}_\text{S}$ -Wertes ermöglichen. Mit  $\text{NaHCO}_3$  kann so die Konzentration stark saurer Carboxylgruppen bestimmt werden, wohingegen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgrund des niedrigeren  $\text{pK}_\text{B}$ -Wertes auch Anhydride und Lactone Hydrolysiert. Mit  $\text{NaOH}$  als stärkster Base werden zusätzlich schwach saure phenolische Hydroxylgruppen deprotoniert.<sup>[113,114]</sup> Das Hauptproblem bei der Untersuchung von Oberflächenoxiden mittels Titration ist die Gleichgewichtseinstellung, wobei (Mikro-)Porosität und eine geringe Benetzbarkeit von unpolaren Kohlenstoffmaterialien die Gleichgewichtseinstellung behindern können. Diesem Umstand muss durch lange Equilibrierung Rechnung getragen werden, in dem die Zeit zwischen den Basenzugaben bei der potentiometrischen Titration bzw. die Kontaktzeit zwischen Kohlenstoff und Base bei der Boehm-Titration entsprechend angepasst wird.<sup>[114]</sup>

*In situ Analytik* – Ensembles von Kohlenstoffoberflächenoxiden sind keine rigiden Systeme, sondern passen sich wechselnden Umgebungsbedingungen durch verschiedenste Prozesse in ihrer Zusammensetzung an die jeweiligen Bedingungen an.<sup>[101,107]</sup> In diesem Zusammenhang induzieren Parameter wie Temperatur, elektrisches Potential oder chemische Umgebung (z.B. pH-Wert;  $\text{O}_2$ -,  $\text{H}_2$ -haltige Atmosphären) eine dynamische Anpassung von Oberflächenoxidensembles durch Desorption, Oxidation, Reduktion, Kondensation und Hydrolyse. Da die *ex situ* Analyse des Oberflächenoxidensembles möglicherweise nicht die Situation unter Prozessbedingungen wiedergibt, stellt diese Empfindlichkeit gegenüber Umweltparametern eine große Herausforderung für das Verständnis vieler Prozesse dar, bei denen Sauerstoff-Oberflächengruppen in Kombination mit harschen Betriebsbedingungen (z.B. erhöhte Temperaturen, elektrisches Potential, oxidierende oder reduzierende Atmosphären) eine Rolle spielen. In diesem Fall sind *in situ* Analyseverfahren die einzige praktikable Option, um zuverlässige Informationen über die Chemie der Kohlenstoffoberfläche zu erhalten. Allerdings wurden *in situ* Analysen von Kohlenstoffoberflächenoxiden bisher nur sporadisch angewandt, z.B. bei der Untersuchung von kohlenstoffbasierten Dehydrierungskatalysatoren, wobei *in situ* Titration und *in situ* (formal „near ambient pressure“) XPS eingesetzt wurden.<sup>[51,55]</sup> Während die *in situ* Titration (selektive Vergiftung von Carbonylgruppen als aktive Zentren in der ODH mit Phenylhydrazin) eine wirksame Strategie zur Quantifizierung aktiver Zentren und um Rückschlüsse auf mögliche Mechanismen zu ziehen, stellt sie eine invasive Technik dar, die auf einer chemischen Modifikation der Kohlenstoffoberfläche beruht und ausschließlich Informationen über eine einzelne Oberflächenspezies liefert. *In situ* XPS liefert eine größere Informationsbreite, wohingegen diese Methode jedoch auf Reaktionsdrücke von wenigen Millibar beschränkt ist. Neben anderen Methoden, die sich für die *in situ* Analyse von Kohlenstoff-Oberflächenoxiden eignen, bietet DRIFT-Spektroskopie den Vorteil, hinsichtlich Druck, Temperatur sowie der Zusammensetzung der Atmosphäre unter Prozessbedingungen arbeiten zu können wobei die Messung selbst keinen Einfluss auf die Probenzusammensetzung hat. Für die Anwendung von *in situ* DRIFT Spektroskopie gibt es jedoch nur zwei Beispiele, in denen der Einfluss verschiedener gasförmiger Reaktanden (z.B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) bei verschiedenen Temperaturen auf Oberflächenoxide einer Aktivkohle untersucht wurde.<sup>[101,107]</sup> Wurde die Aktivkohle mit Oxidationsmitteln ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) bei erhöhten Temperaturen kontaktiert,



---

konnte mittels DRIFT-Spektroskopie die Oxidation des Kohlenstoffs beobachtet werden, die sich durch die Entwicklung der Absorption von C=O-Doppel- und C-O-Einfachbindungen zeigte. Die Einführung von Nucleophilen wie H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> führte zur Verschiebung der Carbonylabsorption, die der Hydrolyse von Carbonsäureanhydriden zugeordnet werden konnte. Trotz der hohen Empfindlichkeit von spektralen Merkmalen wie der Carbonylbande gegenüber Änderungen in der Zusammensetzung des Oberflächenoxid-Ensembles stellt die Interpretation von IR-Spektren jedoch eine große Herausforderung dar, da sich die Beiträge einzelner Oberflächengruppen zum  $\nu$ C=O-Absorptionsbereich (1600 - 1900 cm<sup>-1</sup>) und, noch ausgeprägter, zum  $\nu$ C-O,  $\delta$ O-H und  $\delta$ C-H-Absorptionsbereich (1500 - 1000 cm<sup>-1</sup>) stark überlappen.

Insgesamt zeigt sich, dass derzeit verfügbare analytische Methoden zur Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen jeweils individuelle Schwächen aufweisen, und damit eine qualitative und quantitative Analytik immer noch eine Herausforderung darstellt. In erster Instanz ist dies die Konsequenz der Ähnlichkeit der Strukturen der einzelnen Oberflächenoxide, wodurch die Antwortfunktionen der analytischen Methoden bei der Untersuchung von Sauerstoffoberflächengruppenensembles oft von einem hohen Maß an Signalüberlagerung geprägt sind. Darüber hinaus sorgt die oft heterogene Kohlenstoffoberfläche für eine Vielzahl von chemischen Umgebungen für jedes einzelne Oberflächenoxid, was durch die Verbreiterung der Antwortfunktionen der individuellen Oberflächengruppen das Problem der Signalüberlagerungen weiter verschärft. In Konsequenz kann nur durch den Einsatz komplementärer Analysemethoden ein umfassendes Bild im Hinblick auf Identität und Quantität von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen gewonnen werden.

### 2.2.2. Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen mit Sauerstoff

Hinsichtlich der Funktionalisierung von Kohlenstoffen mit Sauerstoffoberflächen-gruppen besteht ein einfacher und gut untersuchter Weg für den Aufbau von Oberflächenoxiden darin, ein beliebiges Kohlenstoffmaterial mit einem Oxidationsmittel in der Gas- oder Flüssigphase in Kontakt zu bringen. Die Oxidation in der Gasphase wird mit O<sub>2</sub><sup>[94,115]</sup>, O<sub>3</sub><sup>[116]</sup>, und NO<sub>x</sub><sup>[117]</sup> erreicht, während in der Flüssigphase HNO<sub>3</sub><sup>[118,119]</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[120]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[108,110]</sup> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[108,110]</sup> oder Mischungen<sup>[121]</sup> der genannten Oxidationsmittel unter verschiedenen Bedingungen zum Aufbau von Sauerstoffoberflächengruppen verwendet wurden. Da jedoch alle Oxidationsverfahren auf starke Oxidationsmittel angewiesen sind, ist die Selektivität für die Bildung einzelner Oberflächenoxide in der Regel gering, und es wird ein ganzes Ensemble verschiedener Oxide auf die Kohlenstoffoberfläche eingebracht. Die Zusammensetzung dieser Ensembles kann bis zu einem gewissen Grad mit dem verwendeten Oxidationsmittel und den Reaktionsbedingungen variieren, ein gezielter Aufbau spezifischer Oberflächengruppen und damit die Erzeugung chemisch definierter Kohlenstoffoberflächen ist durch diesen allgemeinen oxidativen Ansatz jedoch nicht durchführbar.<sup>[108,122]</sup> Nach einer Funktionalisierung bietet ein Ausheizen in einer inerten Atmosphäre die Möglichkeit, Sauerstoffoberflächengruppen durch die Nutzung unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen zu entfernen. Beispielsweise lässt sich die Acidität eines oxidierten Kohlenstoffmaterials auf diese Weise manipulieren, da saure Gruppen (Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride) im Vergleich zu basischen Oberflächenoxiden (z.B. Carbonylgruppen) tendenziell niedrigere Zersetzungstemperaturen aufweisen.<sup>[82,123]</sup> Dieser Ansatz ist jedoch durch die natürlich gegebene Abfolge der Zersetzungstemperaturen begrenzt, d. h. es ist nicht möglich, thermisch stabile basische Oberflächenoxide zu entfernen, um eine stark saure Kohlenstoffoberfläche zu erzeugen, die ausschließlich mit thermisch instabilen Carbonsäuregruppen besetzt ist. Hinzu kommt, dass

Sauerstoffoberflächengruppen oft sehr breite Desorptionstemperaturbereiche aufweisen, was die Präparation chemisch definierter Kohlenstoffoberflächen weiter erschwert.

Über einfache oxidative oder thermische Funktionalisierungsansätze hinaus bietet die organische Chemie einen erweiterten Werkzeugkasten für die selektive Funktionalisierung von Kohlenstoffmaterialien mit Sauerstoffoberflächengruppen. Aufgrund wohldefinierter Mikrostrukturen waren insbesondere Kohlenstoffnanomaterialien wie Nanodiamant und Kohlenstoffnanoröhren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung.<sup>[124,125]</sup> Im Falle einer kovalenten Funktionalisierung lassen sich zwei wesentliche Ansätze unterscheiden: Erstens die chemische Pfropfung von beliebigen Strukturen und zweitens die direkte organisch-chemische Manipulation von Oberflächenoxiden, die durch vorherige Oxidation des Kohlenstoffmaterials eingeführt werden. Im ersten Fall wird eine gegebene Struktur entweder direkt an das Kohlenstoffgerüst gekoppelt oder an eine geeignete Oberflächensauerstoffgruppe gebunden, die durch vorherige Oxidation aufgebaut wurde (Abbildung 8).

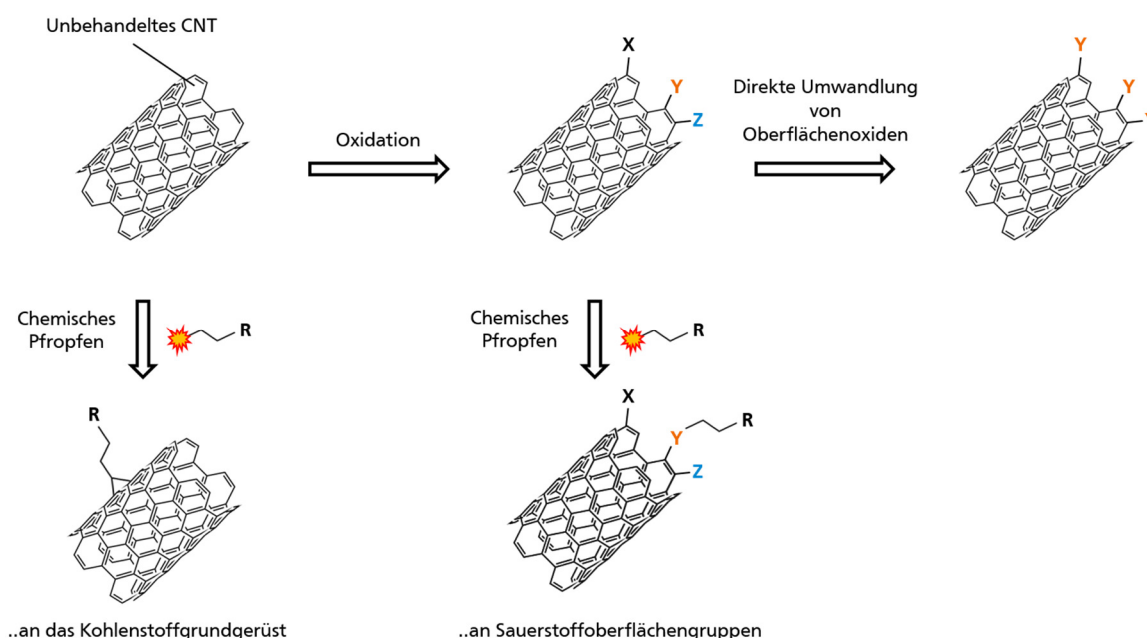


Abbildung 8: Gezielte Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen durch chemisches Pfropfen oder direkte Umwandlung von Oberflächenoxiden. Durch chemisches Pfropfen kann jede beliebige Struktur über einen geeigneten *Spacer* an der Kohlenstoffoberfläche eingeführt werden wobei Kohlenstoffgrundgerüst oder Oberflächenoxide als Ankerpunkt dienen können.

Im Fall von Nanodiamant wurde die direkte Pfropfung an das Kohlenstoffgerüst beispielsweise durch radikalische Verfahren<sup>[126]</sup>, durch Cycloaddition<sup>[127]</sup> oder durch Halogenierung und anschließender nucleophiler Substitution<sup>[128]</sup> erreicht. Carbonsäuren wurden zum Beispiel einer Amidierung unterzogen<sup>[129]</sup>, während Hydroxylgruppen verestert<sup>[130]</sup> oder mit verschiedenen organischen Strukturen verethert wurden<sup>[131]</sup>. In ähnlicher Weise wurde die direkte Pfropfung von Strukturen an Kohlenstoffnanoröhren durch Nitren-Cycloaddition<sup>[132]</sup>, Carben-Addition<sup>[132]</sup> radikalische Addition<sup>[132,133]</sup> oder Halogenierung gefolgt von nukleophiler Substitution<sup>[134]</sup> erreicht. Oberflächencarboxylgruppen auf CNT's wurden verestert<sup>[135]</sup> und amidiert<sup>[136]</sup>. Diese Verfahren ermöglichen im Prinzip die selektive Anlagerung jeder denkbaren funktionellen Gruppe an eine Kohlenstoffoberfläche mit einem geeigneten *Spacer* (Abstandshalter), der die für die Oberflächenkopplung notwendigen Strukturen enthält. Voraussetzung für eine kontrollierte direkte chemische Pfropfung ist jedoch eine wohldefinierte Mikrostruktur (die bei technisch relevanten porösen Kohlenstoffen nicht zu finden ist). Zudem kann bezweifelt



---

werden, dass Oberflächenoxide, die über *Spacer* an die Kohlenstoffoberfläche gebunden sind, die gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften besitzen wie Sauerstoff-Oberflächengruppen, die direkt auf dem Kohlenstoffgerüst verankert sind. Darüber hinaus kann nicht davon ausgegangen werden, dass es möglich ist, Oberflächenoxide, die mit dem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffgerüst konjugiert sind (z.B. Chinone, Ketone, phenolische Hydroxylgruppen), mit aufgepfropften Strukturen zu "simulieren". Werden die Kohlenstoffmaterialien unselektiv oxidiert, um die eingeführten Oberflächenoxide als Ankerpunkte zu nutzen, ist zudem keine definiertes Oberflächenoxidensembles durch zusätzliche aufgepfropfte Strukturen zugänglich.

Der Manipulation von Oberflächenoxiden, die direkt auf dem Kohlenstoffgerüst verankert sind kam bislang wenig Aufmerksamkeit zu, wäre im Hinblick auf die Erzeugung definierter Ensembles von Oberflächenoxiden jedoch von hohem Nutzen. Eine Methode von besonderem Interesse ist die Reduktion von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen nach dem Einbringen in das Material durch Oxidation. An Nanodiamant konnte gezeigt werden, dass eine partielle Reduktion mit verschiedensten Reduktionsmitteln möglich ist, während eine vollständige Reduktion der Oberfläche mit Lithiumaluminiumhydrid ( $LiAlH_4$ ) realisiert wurde. <sup>[131,137]</sup>  $LiAlH_4$  ist ein starkes Reduktionsmittel, das die Möglichkeit bietet, jedes Oberflächenoxid (mit Ausnahme von Ethern) in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln wobei das Kohlenstoffgrundgerüst nicht attackiert wird. <sup>[124,138]</sup> Darüber hinaus wurden sowohl für CNTs als auch für Ruße Versuche zur  $LiAlH_4$ -Reduktion unternommen, die die prinzipielle Übertragbarkeit von  $sp^3$ - auf  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffmaterialien demonstrieren konnte. <sup>[139]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Einbringen von Oberflächengruppen auf Kohlenstoffen durch Oxidation, und andererseits über chemische Pfpfung weit entwickelt ist. Im Hinblick auf das gezielte Einbringen von katalytisch aktiven Oberflächenoxiden für den Einsatz eines Kohlenstoffes als Katalysator in oxidativen Dehydrierungen sind beide Vorgehensweisen nur bedingt geeignet. Die unselektive Funktionalisierung durch Oxidation erzeugt neben aktiven Zentren eine große Anzahl an Zuschauer-Spezies, die möglicherweise Nebenreaktionen katalysieren. Chemische Pfpfung ist einerseits aufgrund der unbekannten thermischen Stabilität *Spacer*-gebundener Strukturen und andererseits wegen der fehlenden Konjugation mit dem Kohlenstoffgrundgerüst vermutlich weniger gut geeignet für das gezielte Aufbringen von katalytisch aktiven Oberflächenoxiden. Eine interessante Herangehensweise die diese Nachteile umgehen könnte, ist die direkte organisch-chemische Manipulation von Oberflächenoxiden die vorher durch unspezifische Oxidation auf den Kohlenstoff aufgebracht wurden. In diesem Kontext steht jedoch noch keine breite Auswahl an etablierten Synthesewegen zur Verfügung.

### 2.3. Polymerabgeleitete Kohlenstoffe

Neben der Oberflächenchemie hängen die Eigenschaften eines Kohlenstoffmaterials im Wesentlichen von der Textur, also der Porosität sowie von der Hybridisierung und Kristallinität des Kohlenstoffgrundgerüsts. Im Hinblick auf die Anwendung als technischer Katalysator spielt zudem die Morphologie des Kohlenstoffes eine entscheidende Rolle, die die mechanische Stabilität von einzelnen Partikeln, Partikelschüttungen sowie das Strömungsverhalten vorgibt.

Die Grenzen innerhalb derer Morphologie, Textur und Kristallinität manipuliert werden können, werden im Wesentlichen vom Kohlenstoffpräkursor festgelegt. Eine Vielzahl von Präkursoren wie Biomasse, Kohlenwasserstoffe, Metallcarbide und Polymere ermöglichen die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien für technische Anwendungen. Die Verwendung von

---

Polymere weist im Vergleich zu anderen Kohlenstoffvorläufern Vorteile in Bezug auf die Reproduzierbarkeit und die flexible Abstimmung der Materialeigenschaften auf. Polymere können aus chemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden und weisen molekular definierte Strukturen auf, wobei eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet wird. Darüber hinaus bietet die große Vielfalt an verfügbaren Monomeren, Additiven, Polymerisations- und Verarbeitungsmethoden eine Basis für das molekulare Design von Präkursoren, was wiederum eine Kontrolle der Eigenschaften des Kohlenstoffmaterials ermöglichen.



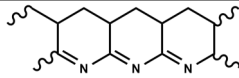
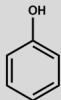
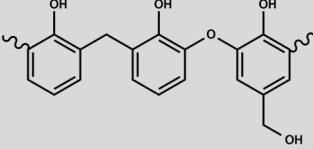
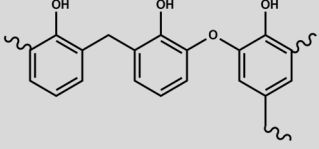
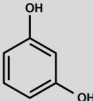
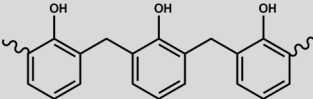

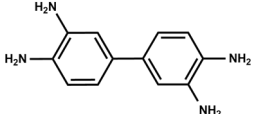
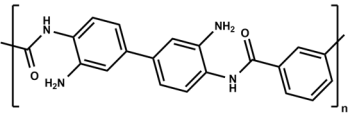
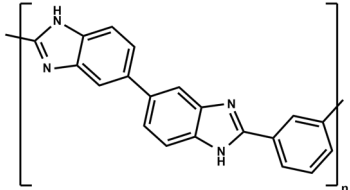
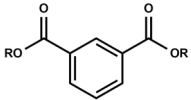
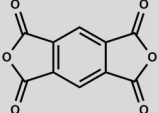
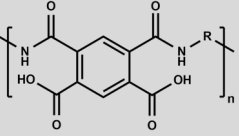
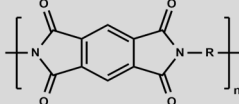
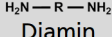
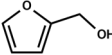
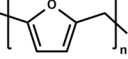
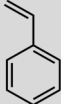
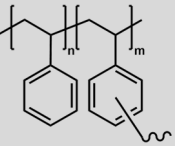
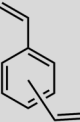
In diesem Zusammenhang bieten vielfältige Verarbeitungs- und Polymerisationsmethoden von Polymeren die Möglichkeit zur Herstellung von Kohlenstoffpräkursoren beliebiger Geometrie und damit eine große Kontrolle über die Morphologie des daraus erzeugten Kohlenstoffs. Weiterhin kann durch das Einbringen von flüchtigen Additiven in die Polymermatrix während der Karbonisierung Einfluss auf die Textur genommen werden, wohingegen Mikrostruktur und Quervernetzungsgrad des polymeren Kohlenstoffpräkursors eine große Rolle für die Kristallinität des daraus erzeugten Kohlenstoffes spielen.

Im Allgemeinen wird der Einsatz von Monomeren, Additiven und Polymerisationstechniken jedoch durch die notwendige thermische Stabilität des resultierenden Polymers limitiert, da übliche Karbonisierungsmethoden Temperaturen über 600 °C erfordern. In diesem Zusammenhang sind vernetzte Polymere unverzweigten Systemen vorzuziehen, die einerseits durch Schmelzen während der Karbonisierung zum Verlust struktureller Eigenschaften neigen, und andererseits nur niedrige Kohlenstoffausbeuten ermöglichen. Darüber hinaus wird der Erhalt der Morphologie sowie hohe Kohlenstoffausbeuten durch die Verwendung von Präkursoren mit einem hohen Anteil an stabilen C-C-Bindungen begünstigt.

Der Forderung nach hoher Temperaturstabilität und Karbonisierungsausbeute steht die Prozessierbarkeit der Kohlenstoffpräkursoren gegenüber. Rigide, quervernetzte Polymersysteme sind selten thermoplastisch oder löslich, was das Einführen einer definierten Morphologie (Verarbeitung zu Fasern, Filmen etc.) unmöglich macht. Bei der Herstellung polymerabgeleiteter Kohlenstoffe sind daher Systeme beliebt, in denen die Präkursorpolymere in zwei Schritten verarbeitet werden. Zunächst wird durch kontrollierte Polymerisation der entsprechenden Monomere eine lösliche, schmelzbare Polymerspezies synthetisiert, die anschließend durch die vielfältigen Methoden der Kunststoffverarbeitung (Spinnen, Guss, Druck etc.) in die gewünschte Morphologie überführt wird. Schließlich erfolgt eine Stabilisierung des Polymers durch thermische Behandlungen oder Zugabe von Quervernetzern, wobei die zuvor festgelegte Form stabilisiert wird und ein Verlust der Morphologie durch Schmelzen oder übermäßiges Schrumpfen während der Karbonisierung verhindert wird.

Häufig verwendete Polymersysteme für die Synthese von polymerabgeleitetem Kohlenstoff sind Polyacrylnitril<sup>[140,141]</sup>, Phenol/Formaldehyd-Harze<sup>[142]</sup>, Polybenzimidazole<sup>[143]</sup>, Polyimide<sup>[143,144]</sup>, Polyfurfurylalkohol<sup>[145]</sup> und Styrol/Divinylbenzol Copolymere (Tabelle 3).

Tabelle 3: Häufig verwendete Polymersysteme zur Herstellung von polymerabgeleitetem Kohlenstoff.

Monomer	(Prä-)Polymer	Stabilisierung
 Acrylnitril	 <b>Polyacrylnitril</b> - Radikalische Polymerisation	 Zyklisierung durch Temperaturen von 200 bis 280 °C in Anwesenheit von O <sub>2</sub>
 Phenol	 <b>Resol</b> - Basenkatalysierte Polykondensation	 Thermische Quervernetzung über Hydroxymethylengruppen
 Resorcinol	 <b>Novolak</b> - Säurekatalysierte Polykondensation	Weitere Quervernetzung nur über zusätzliches Formaldehyd
 Formaldehyd		
 3,3'-Diaminobenzidin	 Präpolymer - Polykondensation	 Kondensation bei 350 bis 400 °C - <b>Polybenzimidazol</b>
 Isophthalsäureester		
 Pyromellitsäuredianhydrid	 Polyamidsäure - Polykondensation	 Kondensation zwischen 100 und 300 °C - <b>Polyimid</b>
 Diamin		
 Furfurylalkohol	 <b>Polyfurfurylalkohol</b> - Polykondensation	Thermische Stabilisation führt zu undefiniertem, konjugiertem Polymer
 Styrol	 <b>Styrol-Divinylbenzol-Copolymer</b> - Radikalische Polymerisation	
 Divinylbenzol		

### 2.3.1. Morphologie polymerabgeleiteter Kohlenstoffe

Polymer-abgeleitete Kohlenstoffe profitieren signifikant von der großen Vielfalt etablierter Techniken für die Verarbeitung von Polymeren in Form von Filmen, Fasern, Gelen, Partikeln und Monolithen. Abgeleitet von der Morphologie der jeweiligen Polymere können durch Karbonisierung ebenso Kohlenstofffilme, -fasern, -gele, -partikel und -monolithe hergestellt werden.

**Kohlenstofffilme** – Die übliche Vorgehensweise für die Herstellung eines Kohlenstofffilms ist zunächst das Erzeugen eines Polymerfilms, die Stabilisierung des Polymers und die anschließende Karbonisierung. Polymerfilme als Präkursoren für Kohlenstofffilme werden meist aus gelösten oder geschmolzenen Polymeren über *dip coating* oder *spin coating* hergestellt. Im Falle des *dip coatings* wird der Polymerfilm durch einfaches Eintauchen eines Substrats in eine Polymerlösung bzw. -schmelze erzeugt. Eine verbesserte Kontrolle der Filmdicke ermöglicht das *spin coating*, bei dem eine Polymerlösung bzw. -schmelze auf ein rotierendes Substrat aufgebracht wird. Die Filmdicke kann dabei über die Rotationsgeschwindigkeit des Substrates oder die Viskosität der Polymerlösung/schmelze eingestellt werden. Beliebte Polymersysteme für die Herstellung von Kohlenstofffilmen sind Polyimide<sup>[146–149]</sup>, Polyfurfurylalkohol<sup>[150]</sup> sowie Phenol/Formaldehyd-Harze<sup>[151–153]</sup>. Das Substrat für den Polymerfilm wird in der Regel in Abhängigkeit der späteren Anwendung gewählt, wobei z. B. Kupferblech als Substrat in der Elektrodenherstellung einerseits die mechanische Stabilität des Films verbessert, und andererseits die elektrische Kontaktierung vereinfacht.<sup>[151,152]</sup> Substrate für die Herstellung von Kohlenstofffilmen umfassen Glas<sup>[149,151]</sup>, Polyethylen-Folie<sup>[146]</sup>, sowie Glaskohlenstoff<sup>[152]</sup>, wobei für die Herstellung von Kohlenstoffmembranen für die Auftrennung von Gasgemischen auch makroporöser Kohlenstoff<sup>[147,153]</sup> oder makroporöser Graphit<sup>[150]</sup> zum Einsatz kommt.

**Kohlenstofffasern** – Kohlenstofffasern werden unter anderem durch Karbonisierung von Polymerfasern gewonnen, wobei es verschiedene etablierte Spinnprozesse zur Herstellung von Polymerfasern existieren. Die bei weitem wichtigste Polymerfaser für die Herstellung von Kohlenstofffasern wird durch Nassspinnen von Lösungen von Polyacrylnitril (PAN) gewonnen. In diesem Prozess wird eine 10 – 30 Gew.-% PAN Lösung in ein Koagulationsbad extrudiert, das eine Präzipitation des gelösten Polymers auslöst (Abbildung 9a). In einem kontinuierlichen Prozess wird die endlose PAN-Faser gesammelt, stabilisiert (Tabelle 3), bei 1200 bis 1500 °C karbonisiert und im Fall von Kohlenstofffasern mit hohem Elastizitätsmodul anschließend bei 2000 bis 3000 °C graphitisiert. Produkt dieses Prozesses sind Kohlenstofffasern von 1 bis 50 µm Durchmesser, deren Hauptanwendung aufgrund ihrer in axialer Richtung hohen Festigkeit und Steifigkeit im konstruktiven Leichtbau liegt (z. B. in kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff).<sup>[140,154]</sup>

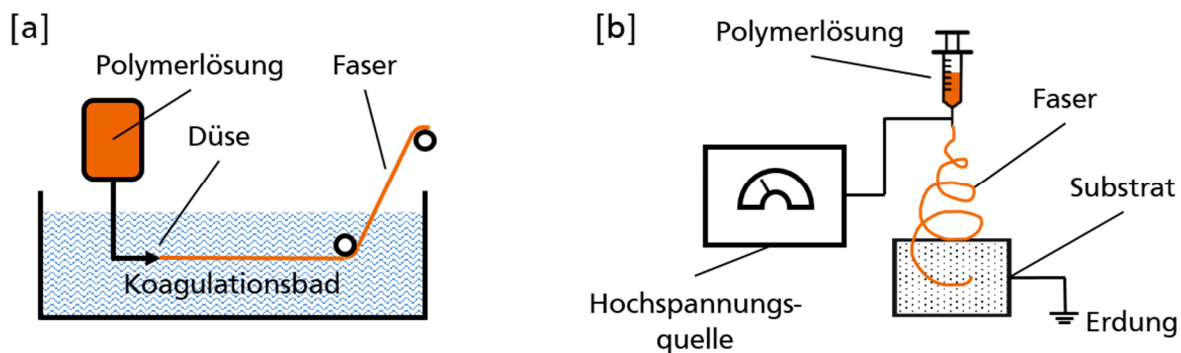


Abbildung 9: [a] Nassspinnen von Polyacrylnitrilfasern als Präkursoren für Kohlenstofffasern. Adaptiert nach <sup>[154]</sup>. [b] Funktionsprinzip des Elektrosinnens. Adaptiert nach <sup>[155]</sup>.

---

Weiterhin steht mit dem Elektrosplennen eine Methode zur Verfügunq, um Polymerfasern mit deutlich kleineren Durchmessern im Vergleich zu herkömmliehen Splennentechniken zu erhalten. Wesentliches Merkmal der Methode ist die Potentialdifferenz die zwischen der Spitze einer Spritze, die eine Polymerlösung enthält, und einem Substrat durch das Anlegen einer Hochspannung erzeugt wird. Bei der Extrusion der Polymerlösung, führt die Abstoßung der Ladungen auf der Oberfläche der Polymerlösung zur Bildung eines dünnen Flüssigkeitsstrahls, der in Richtung des geerdeten Substrats beschleunigt wird. Dabei verfolgt der Flüssigkeitsjet keine gerade Trajektorie, sondern wird aufgrund einer sogenannten Biegeinstabilität (*bending instability*) zu einer Spirale verformt und stark gedehnt. Aufgrund der Verdampfung des Lösungsmittels unmittelbar nach der Extrusion werden feste Polymerfasern auf dem Substrat abgeschieden. Die Eigenschaften der resultierenden Polymerfasern werden von zahlreichen Faktoren beeinflusst, darunter die Konzentration, Oberflächenspannung und Viskosität der Polymerlösung, das Molekulargewicht und die Struktur des Polymers, die Art des Lösungsmittels sowie die allgemeinen Versuchsbedingungen.<sup>[155,156]</sup> Der Faserdurchmesser wird maßgeblich von der Konzentration (und damit der Viskosität) der Polymerlösung bestimmt, wobei die Polymerkonzentration antiproportional mit dem Faserdurchmesser zusammenhängt.<sup>[157]</sup> Mithilfe des Elektrosplennens wurden Lösungen von Polyacrylnitril<sup>[158,159]</sup>, Polyimid<sup>[160]</sup>, Polybenzimidazol<sup>[161]</sup> sowie von Phenolharzen des Novolak<sup>[162]</sup> und Resoltyps<sup>[163,164]</sup> verwendet um Kohlenstofffasern von 80 - 1100 nm Durchmesser<sup>[158,163]</sup> zu erzeugen.

**Kohlenstoffgele** – Kohlenstoffgele werden durch Karbonisierung aus getrockneten Polymergelen gewonnen. Diese Polymergele werden üblicherweise durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt, bei dem zunächst ein Sol (eine kolloidale Dispersion von Polymerpartikeln) erzeugt wird, dass durch Gelierung eine vernetzte Matrix aus Polymerpartikeln bildet, die mit einer Flüssigkeit gesättigt ist.<sup>[165]</sup>

In diesem Sol-Gel Prozess werden nahezu ausschließlich Resorcinol-basierte Phenol/Formaldehyd-Harze eingesetzt. In wässriger Lösung wird Resorcinol mit dem Katalysator Natriumcarbonat und Formaldehyd versetzt, das durch elektrophile aromatische Substitution am Resorcinol Hydroxymethylengruppen ausbildet. Diese Gruppen können unter Wasserabspaltung weitere Resorcinolmonomere binden, dabei entsteht als Intermediat ein Kolloid aus Resorcinol/Formaldehydpartikeln. Durch längeres Erhitzen bilden sich kovalente Bindungen zwischen den Polymerpartikeln aus, wodurch eine hochporöse Matrix entsteht (das Gel) die mit Wasser gesättigt ist (Abbildung 10). Die Gelierung erzeugt in der Regel Gel-Monolithen, die die Struktur des Innenraums des Reaktionsgefäßes abbilden. Um strukturelle Schäden während der Karbonisierung zu verhindern, müssen die Polymergele getrocknet werden. Der Trocknungsprozess bestimmt weitgehend die Morphologie des späteren Kohlenstoffs; in der Literatur werden im Wesentlichen drei verschiedene Trocknungsverfahren verwendet. Bei der Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid (Austausch der Flüssigkeit im Gel mit überkritischem Kohlendioxid) und anschließender Karbonisierung bleibt die Struktur der Polymermatrix weitgehend erhalten und es entstehen Kohlenstoff-Aerogele. Durch entfernen der Flüssigkeit aus der Polymermatrix durch Gefriertrocknung werden sogenannte Kohlenstoff-Kryogele hergestellt. Konventionelle Trocknung bei erhöhten Temperaturen verursacht aufgrund hoher Oberflächenspannung an Flüssigkeits-Dampf-Grenzflächen und Kapillarkräften oft einen partiellen Kollaps der Polymermatrix. Die Karbonisierungsprodukte dieser Trocknungsmethode werden Kohlenstoff-Xerogele genannt.<sup>[165]</sup>

Kohlenstoffgelen gemein ist der hochporöse Charakter, der durch die Zusammensetzung der Reaktionsmischung in weiten Bereichen eingestellt werden kann. Hierbei sind hierarchische Texturen zugänglich, die Mikro-, Meso- und Makroporen enthalten.<sup>[166,167]</sup> Im Falle von



Kohlenstoff-Aerogelen können ultrahohe Porenvolumina von bis zu  $5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  und damit verbunden sehr niedrige Dichten erzielt werden, wobei die mechanische Stabilität dieser Materialien naturgemäß gering ist.<sup>[166,168]</sup>

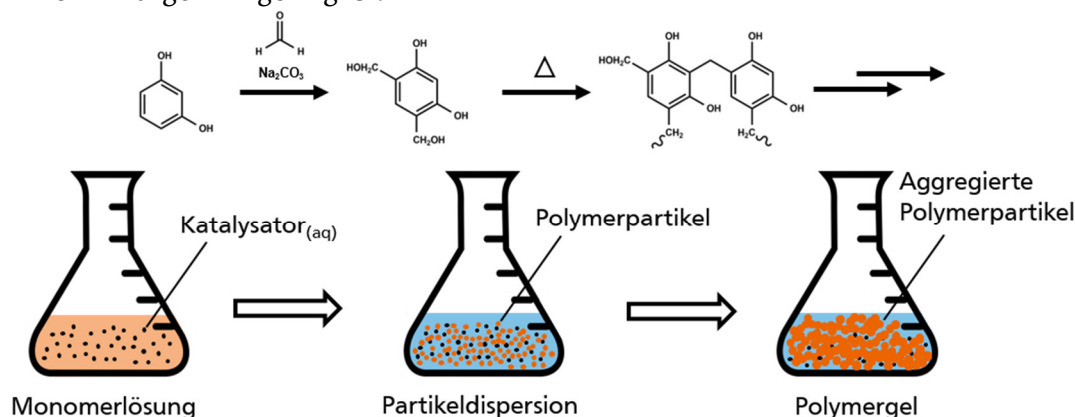


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Synthese von Resorcinol(1,3-Dihydroxybenzol)-basierten Polymern.<sup>[165]</sup>

**Kohlenstoffpartikel** – Die meisten in technischen Anwendungen verwendeten Kohlenstoffmaterialien sind Kohlenstoffpulver, die aus Kohlenstoffpartikeln mit Durchmessern in der Größenordnung von Milli- bis Nanometern bestehen. Die Synthese von Kohlenstoffpartikeln, die in Form und Größe definiert sind, bleibt dennoch eine Herausforderung. Im Hinblick auf von Polymeren abgeleitete Kohlenstoffe sind Emulsions- und Suspensionspolymerisation in verschiedenen Variationen wichtige Ansätze, um definierte Polymerpartikel zu erhalten, die durch Karbonisierung in die entsprechenden Kohlenstoffpartikel umgewandelt werden können.

Eine klassische Emulsionspolymerisationsvariante verwendet Wasser als Lösungsmittel in Kombination mit einem unpolaren Monomer und einem amphiphilen Emulgator, der die Phasentrennung im makroskopischen Maßstab inhibiert und dabei Monomertröpfchen in Micellen einschließt. Die Polymerisation findet innerhalb des begrenzten Raumes der Monomer/Emulgator-Micellen statt und ermöglicht so die Synthese von Polymerpartikeln im Größenbereich der Micellen. Bei der Suspensionspolymerisation wird ein unpolares Monomer ohne Emulgator in Wasser dispergiert, wobei Schutzkolloide (anorganische Salze, wasserlösliche Polymer) die makroskopische Phasenseparation verhindern. Die Polymerisation findet hier ebenfalls im begrenzten Raum der dispergierten Monomertröpfchen statt. Beide Polymerisationsverfahren sind sich in der Durchführung sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch grundlegend in ihrer Kinetik, was auch die namentliche Trennung der beiden Verfahren rechtfertigt. Der Schlüsselaspekt dieser Methoden ist jeweils die Herstellung von begrenzten Räumen für die Polymerisation, wodurch die Partikelgröße und Dispersität bestimmt werden, sowie eine Agglomeration der Polymerpartikel verhindert wird (Abbildung 11). Die Größe dieser Reaktionsräume und damit auch die Größe der erzeugten Polymerpartikel hängt unter anderem von der Rührgeschwindigkeit sowie den Konzentrationen von Monomer und Emulgator/Schutzkolloid ab.<sup>[143,169,170]</sup> Als Ausgangspunkt für die Synthese von Kohlenstoffpartikeln von definiertem Durchmesser wurde die Emulsionspolymerisation mit Styrol/Divinylbenzol<sup>[171]</sup>, Diethynylbenzol<sup>[172]</sup> sowie Phenol/Formaldehyd-basierten Polymersystemen<sup>[173]</sup> durchgeführt.

Ursprünglich zur Herstellung von monodispersen Silicapartikeln entwickelt, wurde die sogenannte STÖBER-Synthese<sup>[174]</sup> als Variante der Suspensionspolymerisation auf Resorcinol/Formaldehyd-Harze übertragen.<sup>[170]</sup> Dabei wird aus Resorcinol und Formaldehyd in einem Wasser/Ethanol Gemisch unter Basenkatalyse mit Ammoniumhydroxid ein Resolderivat



erzeugt. Ammoniumhydroxid ist dabei einerseits Katalysator für die Kondensation von 1,3-Dihydroxybenzol mit Formaldehyd, andererseits verhindern die Ammoniumionen eine Aggregation der Resolpartikel. Ammoniumionen erscheinen in diesem Zusammenhang essentiell, da unter Verwendung anderer Hydroxid-Basen (NaOH, KOH) keine monodispersen Polymerpartikel erzeugt werden konnten.<sup>[170]</sup> Dieses Polymerisationssystem ist inzwischen weit verbreitet für die Herstellung von monodispersen, submikrometergroßen (in der Regel zwischen 200 und 1000 nm) Kohlenstoffpartikeln<sup>[175]</sup>, und wurde über Resorcinol hinaus auf eine Vielzahl an elektronenreichen Aromaten (1,2-Dihydroxybenzol<sup>[176]</sup>, 3-Hydroxypyridin<sup>[176]</sup>, 3-Aminophenol<sup>[177,178]</sup>, 4-Amino-3-nitrophenol<sup>[178]</sup>) als Monomere für die Kondensation mit Formaldehyd ausgedehnt.

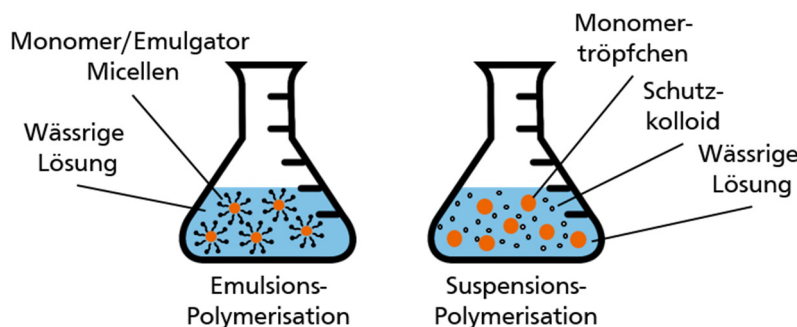


Abbildung 11: Polymerisation in abgegrenzten Räumen zur Synthese definierter Polymerpartikel: Emulsions- und Suspensionspolymerisation.

**Kohlenstoffmonolithe** – In industriellen Anwendungen von Kohlenstoffmaterialien wie etwa Adsorptionsverfahren, bieten definierte Monolithe gegenüber partikulären Kohlenstoffen Vorteile bezüglich der Wärmeleitfähigkeit und des Strömungsverhaltens. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, um von Polymerpräkursoren zu Kohlenstoffmonolithen zu gelangen, unter anderem durch Gussverfahren, Extrusion, Templat-Verfahren und neuerdings auch durch 3-D-Druck.

Ein Gussverfahren wird vor allem im Zusammenhang von Kohlenstoffgelen angewendet. Die Gele bieten durch die Präsenz von miteinander verbundenen Makro-, Meso- und Mikroporen gute Voraussetzungen für den Einsatz als monolithische Adsorbentien, zudem erfolgt die Herstellung über die Gelierung eines flüssigen Präkursors. Die Form des Monolithen wird über die Struktur des Innenraums des Reaktionsgefäßes vorgegeben, wobei der flüssige Präkursor als Polymergel in den entsprechenden Hohlräumen erstarrt. In diesem Zusammenhang kommen vor allem Resorcinol/Formaldehyd-Harze als Kohlenstoffvorstufen zum Einsatz.<sup>[179]</sup>

Extrusion ist mit den für die Kohlenstoffsynthese geeigneten Polymersystemen eine Herausforderung, da diese Verarbeitungsmethode im Allgemeinen für schmelzbare, thermoplastische Kunststoffe entwickelt wurde. Für die Extrusion werden Phenol/Formaldehyd-Resole verwendet, die im einfachsten Fall mit organischen (Cellulosefaser, Polyesterfasern) oder anorganischen (Mg-Al-Silikate) Additiven zu einem extrusionsfähigen Gemisch verarbeitet werden. Nach der thermischen Stabilisierung der Resole und der Karbonisierung konnten nach dieser Methode Kohlenstoffkompositmonolithe mit Bienenwabenstruktur hergestellt werden.<sup>[180]</sup> Die direkte Extrusion von Novolak-Phenolharzen konnte ebenfalls demonstriert werden, in dem die Harze vor der Verarbeitung partiell stabilisiert werden. Dabei entstehen pulverförmige Zwischenprodukte, die durch Druck und Hitze während der Extrusion sintern und dabei formstabile Extrudate bilden, die direkt karbonisiert werden können.<sup>[181]</sup>

---

Eine weitere Technik zur Herstellung von Kohlenstoffmonolithen ist die Nutzung von Monolith-Templaten (Schablonen), die die gewünschte Form aufweisen. Das temperaturstabile Templat wird zunächst mit einer Polymerlösung benetzt bzw. infiltriert und anschließend karbonisiert. Durch Verwendung von Silica-Monolithen als Templat, können durch das Herauslösen des Templats mit Natronlauge oder Flusssäure reine Kohlenstoffmonolithen erzeugt werden.<sup>[182–185]</sup> Dies ist bei Keramik-Templaten in der Regel nicht möglich, und es resultiert ein Kompositmaterial.<sup>[180,186,187]</sup> Für die Imprägnierung der Template werden meist Phenol/Formaldehyd-Harze<sup>[186,187]</sup> oder Lösungen von Furfurylalkohol<sup>[182–185]</sup> verwendet.

Vor kurzem konnte die flexible Herstellung von Kohlenstoffmonolithen durch 3D-Druck demonstriert werden. Dabei kam zum einen *direct ink writing* zum Einsatz, bei dem eine druckbare „Tinte“ basierend auf Resorcinol/Formaldehyd-Harz sowie Cellulose und Silica hergestellt wurde. Diese Tinte weist eine thixotrope Rheologie auf, deren Viskosität mit zunehmenden Scherkräften sinkt. Dadurch ist die Extrusion durch eine Düse möglich, wobei die Viskosität in Abwesenheit von Scherkräften wieder stark zunimmt und so Schicht für Schicht den Aufbau von stabilen Formkörpern ermöglicht. Diese Formkörper können im Anschluss karbonisiert werden.<sup>[188]</sup> Eine weitere Möglichkeit zum 3D-Druck von Kohlenstoffmonolithen ist die Stereolithographie, die auf einer kontrollierten Photopolymerisation basiert. Dazu wurde eine Lösung von Divinylbenzol und einem Acrylsäurederivat sowie einem Photoinitiator von einem Projektor beleuchtet, um orts aufgelöst in zwei Dimensionen (x, y) eine Polymerisation zu induzieren. Ein Farbstoff in der Monomerlösung wird in diesem Zusammenhang zum Einstellen der Eindringtiefe des Lichts genutzt (z), sodass die Polymerisationszone in allen drei Raumrichtungen kontrolliert werden kann. Der Druck findet auf einer beweglichen Substratplatte statt, auf der die erste Polymerschicht durch Photopolymerisation abgeschieden wird. Diese Platte wird Stück für Stück mit dem Aufbau neuer Polymerschichten aus der Monomerlösung herausgezogen, sodass der Polymerformkörper Schichtweise innerhalb der Photopolymerisationszone aufgebaut wird. Der resultierende Polymermonolith kann nach einer Stabilisierung zu einem Kohlenstoffmonolith karbonisiert werden.<sup>[189]</sup>

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vielfältigen, ausgereiften Verarbeitungsmöglichkeiten für Polymere die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien mit einer hohen Bandbreite an Morphologien ermöglichen. Im Hinblick auf die Nutzung von Kohlenstoff als Katalysator stehen verschiedenste Möglichkeiten bereit, mechanische Stabilität und Druckverlust in Festbettreaktoren durch geeignete Formgebung zu optimieren.

### 2.3.2. Textur polymerabgeleiteter Kohlenstoffe

Porensysteme entstehen bei polymerabgeleiteten Kohlenstoffen in vielen Fällen als unvermeidbares „Nebenprodukt“ der Karbonisierung. In diesem Fall ist die Porenbildung meist Konsequenz einer Volumenkontraktion des Materials, die aufgrund von Restrukturierungsprozessen (Verlust von Heteroatomen, Zyklisierung, Aromatisierung) während der Karbonisierung stattfindet. Das entstehende Porensystem ist, ähnlich wie bei Aktivkohlen, abhängig vom Kohlenstoffpräkursor und besteht in der Regel überwiegend aus Mikroporen (<2 nm Porendurchmesser).<sup>[190]</sup>

Um die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen eines Kohlenstoffmaterials zu steigern (etwa für den Einsatz als Adsorbens), kann unabhängig vom Kohlenstoffpräkursor eine chemische (z. B. mittels Kaliumhydroxid (KOH)<sup>[191,192]</sup>) oder physikalische Aktivierung (z. B. mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>)<sup>[192]</sup>) vorgenommen werden. Die Unterscheidung in „chemische“ bzw. „physikalische“ Aktivierung ist dabei historisch bedingt, wobei beide Prozesse auf chemischen Reaktionen zwischen einem Aktivierungsreagenz und dem Kohlenstoff basieren.

Die physikalische Aktivierung erfolgt nach der eigentlichen Karbonisierung und beruht im Falle von  $\text{CO}_2$  als Reaktand auf der partiellen Vergasung des Kohlenstoffs über das Boudouard-Gleichgewicht. Dies erfordert vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen von 800 – 1000 °C, da sich einerseits das chemische Gleichgewicht der endothermen Reaktion mit zunehmender Temperatur zugunsten der Vergasungsprodukte verschiebt und andererseits erst bei hohen Temperaturen eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Im Falle der chemischen Aktivierung wird der Kohlenstoffpräkursor vor der Karbonisierung mit KOH imprägniert, wobei der dadurch eingebrachte Sauerstoff ebenfalls eine partielle Vergasung des Kohlenstoffs bewirkt. Zusätzlich zur Vergasung kommt es zu einer Interkalation von (reduziertem, metallischen) Kalium in Graphitkristallite, die bei fortschreitender Temperaturerhöhung eine Expansion der Kristallite bis hin zu deren Aufbrechen bewirkt, sodass ebenfalls Mikroporen entstehen. Sowohl physikalische als auch chemische Aktivierung ermöglichen unabhängig vom Kohlenstoffpräkursor das Einbringen von ausgeprägter Mikroporosität, wobei die Porengrößenverteilung durch die Wahl von Kohlenstoffpräkursor, Aktivierungsverfahren und Prozessbedingungen (in Grenzen) eingestellt werden kann.<sup>[190]</sup>

Eine weitergehende Kontrolle der Eigenschaften des Porensystems von polymer-abgeleiteten Kohlenstoffen, wie etwa das gezielte Einbringen von Mesoporen (2 nm < Porendurchmesser < 50 nm), ist über Template möglich. Dazu wird ein strukturgebendes Element mit einem Polymer umschlossen bzw. Imprägniert und anschließend Karbonisiert. Das Herauslösen dieses strukturgebenden Elementes aus der Kohlenstoffmatrix hinlöst anschließend definierte Kavitäten. In diesem Zusammenhang wird zwischen sogenannten Hart-Template (*hard templates*) und Weich-Template (*soft templates*) unterschieden. Hart-Template sind temperaturstabil und werden nach der Karbonisierung mit Säuren oder Laugen aus der Kohlenstoffmatrix entfernt. Weich-Template sind temperaturlabil, und zerfallen dementsprechend während der Karbonisierung in gasförmige Zersetzungsprodukte.

**Hart-Template** - Als Hart-Template werden meist unporöse oder poröse Silikate oder Zeolithe (Alumosilikate) genutzt. Im Falle der unporösen Template werden Silikapartikel in einer Polymermatrix eingeschlossen, die anschließend Karbonisiert wird. Werden die Partikel anschließend mit Flusssäure oder Natronlauge aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst, entstehen Poren mit Durchmessern in der Größenordnung der eingesetzten Silikapartikel. Poröse Template müssen mit einem geeigneten polymeren Kohlenstoffpräkursor infiltriert werden, der anschließend im Porensystem des Templates karbonisiert wird. Das Entfernen des Zeoliths bzw. des porösen Silikats mit Natronlauge oder Flusssäure bringt schließlich ein Kohlenstoffnegativ des Templates hervor, dessen Porengröße von der Wandstärke der eingesetzten Schablone abhängt (Abbildung 12).<sup>[193]</sup>

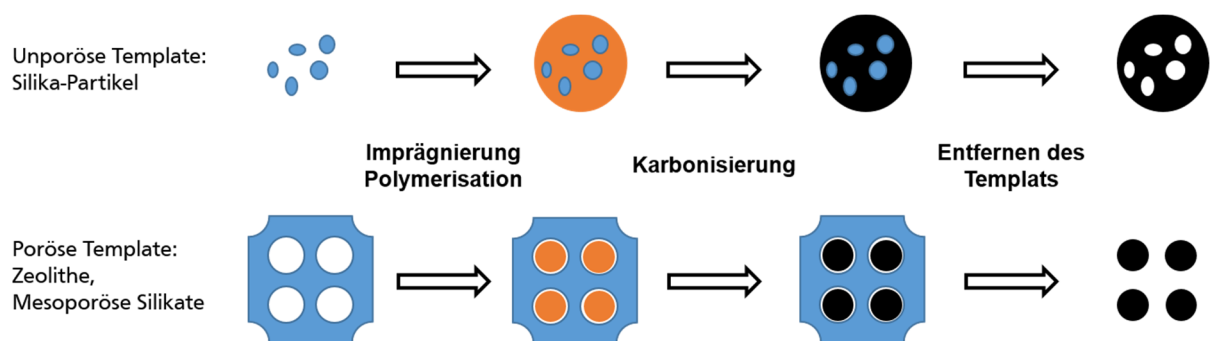


Abbildung 12: Vorgehensweise beim Einsatz von Hart-Template zur Kontrolle der Textur von polymer abgeleiteten Kohlenstoffen.

---

Kolloide Silikapartikel wurden in größerem Umfang als unporöse Hart-Template eingesetzt. Diese sind kommerziell erhältlich, und wurden beispielsweise mit einem Stabilisierungsreagenz (Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB); ohne Stabilisierung findet eine Agglomeration der Partikel statt, die eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung des Kohlenstoffs verursacht) der Resorcinol/Formaldehyd-Mischung einer Kohlenstoffgel-Synthese beigesetzt. Dabei konnten mit Silikapartikeln mit 8 und 12 nm Durchmesser polymerabgeleitete Kohlenstoffe mit enger Porengrößenverteilung erzeugt werden, deren Maximum jeweils bei 8 und 12 nm lokalisiert war. Die auf diesem Weg hergestellten Kohlenstoffmaterialien wiesen spezifische Oberflächen von bis zu  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf, bei hohen Porenvolumina von bis zu  $3,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[194,195]</sup> Neben Resorcinol/Formaldehyd Harzen kamen in Kombination mit Silikapartikeln als Hart-Template unter anderem Divinylbenzol<sup>[196]</sup> und Acrylnitril<sup>[197]</sup> als Kohlenstoffpräkursoren zum Einsatz. Nachteil dieser Vorgehensweise ist die Entstehung eines Kohlenstoff-Silikat-Kompositmaterials, bei dem die eingeschlossenen Silikatpartikel keine direkte Verbindung zueinander haben. In diesem Zusammenhang ist eine vollständige Entfernung des Templates nur schwer zu realisieren, da die Silikapartikel nur über das intrinsische, bei der Karbonisierung entstandene Mikroporensystem des Kohlenstoffs zugänglich sind. Diese Konstellation ist auch für mögliche Anwendungen ungünstig, da durch die Verknüpfung der Mesoporen über sehr kleine Fenster keine (sonst mit Mesoporosität assoziierte) Beschleunigung von Transportvorgängen stattfinden kann.<sup>[195,198]</sup>

Dieser Nachteil kann umgangen werden, in dem poröse Silikate oder Zeolithe als Hart-Template eingesetzt werden, da hier die Auflösung der durchgehenden, rigiden Struktur der Schablone in einem durchgehend verknüpften Porensystem des entsprechenden Kohlenstoffs resultiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde im Zusammenhang mit porösen Hart-Template vor allem Materialien zuteil die eine uniforme, geordnete Porosität aufweisen, da der abgeleitete Kohlenstoff im besten Fall dann ebenfalls eine uniforme, enge Porengrößenverteilung aufweist. Um polymerabgeleitete Kohlenstoffe mit geordneter Mikroporosität herzustellen wurden verschiedene Zeolithe als Template verwendet, die mit flüssigen Kohlenstoffpräkursoren wie Furfurylalkohol<sup>[199]</sup> oder Phenol/Formaldehyd<sup>[200]</sup> imprägniert, und anschließend Karbonisiert wurden. Die Infiltration des Mikroporensystems der Zeolithe ist in diesem Kontext die große Herausforderung, die Produktion von Kohlenstoff-Zeolithrepliken gelang nur, wenn die Infiltration der polymeren Kohlenstoffpräkursoren durch einen Gasphasenabscheidungsschritt (*chemical vapor deposition*, CVD) mit Propen während der Karbonisierung ergänzt wird. Die Gasphasenabscheidung schließt dementsprechend die Poren des Zeolithen, die während der Infiltration nicht vollständig gefüllt werden konnten. Mit dieser Vorgehensweise konnte ein Kohlenstoff mit geordneter Mikroporosität synthetisiert werden, der bei einer spezifischen Oberfläche von  $1910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ein Porenvolumen von  $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  aufwies.<sup>[201]</sup>

Wenn mesoporöse Silikate als Template genutzt werden, gelingt die Füllung des Porensystems des Templates mit polymeren Kohlenstoffpräkursoren auch ohne zusätzliche Gasphasenabscheidung. Durch Infiltration des Silikatmolekularsiebes MCM-48 mit Furfurylalkohol<sup>[202]</sup> oder Phenol/Formaldehyd Harzen<sup>[202,203]</sup> können nach Karbonisierung und Entfernen des Templates mittels Flusssäure Kohlenstoffe mit geordneter Mesoporosität erhalten werden. Die Wandstärke des Templates legt dabei den Mesoporendurchmesser des entsprechenden Kohlenstoffs fest<sup>[204]</sup>, im Falle von MCM-48 als Template beträgt dieser ca. 3 nm.<sup>[202]</sup> Der so erhaltene Kohlenstoff ist nicht ausschließlich Mesoporös, da während der Karbonisierung des Silikat-Kohlenstoff-Komposits Mikroporen im Kohlenstoffgerüst entstehen.<sup>[202,203]</sup> Neben MCM-48 kamen unter anderem das mesoporöse Silikat SBA-15 als Template in Verbindung mit Furfurylalkohol als Kohlenstoffquelle (4,5 nm Mesoporendurchmesser,  $1520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[205]</sup> und hexagonale mesoporöse Silikate

---

(2 nm Mesoporendurchmesser,  $1056 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0,69 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[206]</sup> sowie mesozelluläre Silikat-schäume (27 nm Mesoporendurchmesser,  $1037 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $1,66 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )<sup>[198]</sup> als Hart-Template in Verbindung mit Phenol/Formaldehyd Harzen als Kohlenstoffpräkursoren zum Einsatz.

Die Nutzung von Hart-Template für die Synthese von mesoporösen Kohlenstoffen ist durch die vielen benötigten Arbeitsschritte sehr ressourcenintensiv. Hinzu kommt die herausfordernde Infiltration eines porösen Templates, wobei die vollständige Füllung der Templateporen nur schwer erreichbar ist. Eine weitere Komplikation ist die notwendige Entfernung des Templates nach der Karbonisierung, die einerseits aufgrund der benötigten Chemikalien (in der Regel HF) unter Handhabungsproblemen leidet, und andererseits die quantitative Entfernung des Templates oft eine Herausforderung darstellt.

*Weich-Template* - Als Weich-Template werden in der Regel amphiphile Blockcopolymere genutzt, die aus mindestens zwei Polymerblöcken unterschiedlicher Polarität zusammengesetzt sind. In einem geeigneten Lösungsmittel bilden diese Polymere sogenannte Mesophasen aus, die abhängig von chemischer Umgebung und physikalischen Bedingungen verschiedenste (unter anderem sphärische, lamellare oder hexagonale) Geometrien annehmen können.<sup>[207]</sup> Diese Mikrophasenseparation wird getrieben durch die Wechselwirkung der unterschiedlich polaren Polymerblöcke mit dem Lösungsmittel, wobei einer der Polymerblöcke vom Lösungsmittel solvatisiert wird, während der andere Block aufgrund des Polaritätsunterschiedes zum Lösungsmittel aggregiert. Werden Phenolderivate als Kohlenstoffpräkursoren in eine solche Umgebung eingebracht, wechselwirken sie typischerweise über Wasserstoffbrückenbindungen mit Heteroatomen (O, N) des polaren Teils des Blockcopolymers, wodurch eine Anreicherung der Kohlenstoffpräkursoren in den polaren Domänen der Mesophase stattfindet. Durch Zugabe von Formaldehyd kann die Mesophase fixiert werden, in dem durch Polymerisation und Quervernetzung der Phenolderivate Konjugate aus Template und Phenol/Formaldehyd-Polymer entstehen. Die geordnet vorliegenden Blockcopolymere werden dabei aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Phenolderivat in das Polymer eingeschlossen. Werden die Polymerkonjugate anschließend Karbonisiert, zerfällt das thermolabile Blockcopolymer (Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere zersetzen sich bei etwa  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[207]</sup>, wobei anstelle der unpolaren, aggregierten Domänen der ehemaligen Mesophase, die nicht vom Phenolmonomer penetriert wurden, Poren entstehen (Abbildung 13). Kohlenstoffe, die in Anwesenheit von Weich-Template synthetisiert wurden, weisen keine rein mesoporöse Textur auf, da die Volumenkontraktion während der Karbonisierung in den Wänden der Mesoporen eine Mikroporosität erzeugt.<sup>[208]</sup>



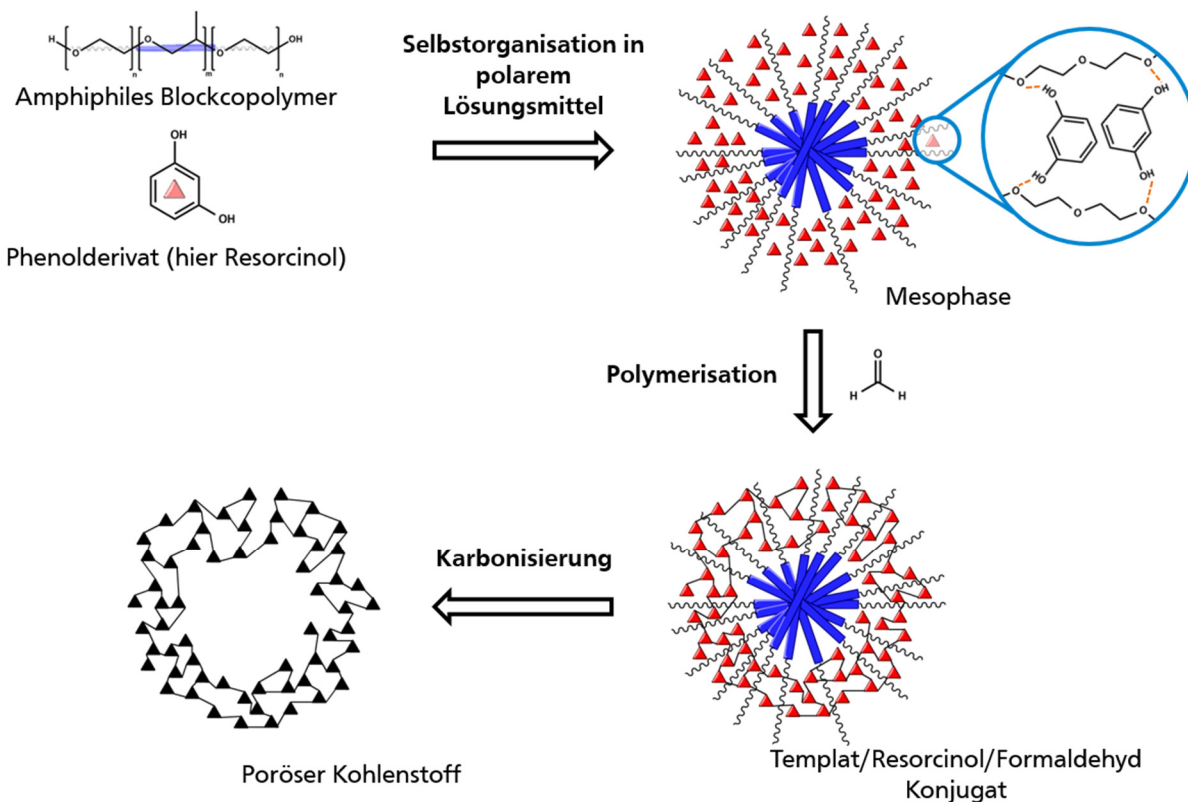


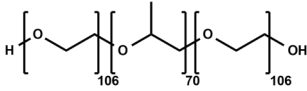
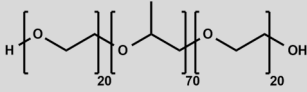
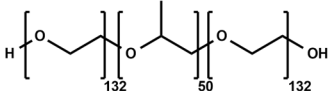
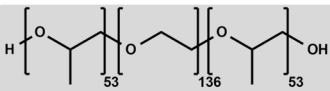
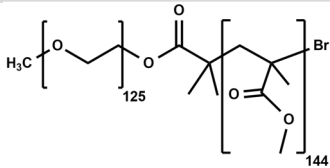
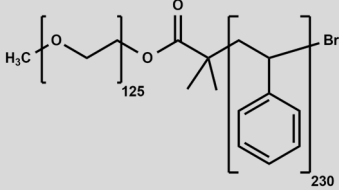
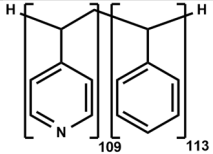
Abbildung 13: Vorgehensweise beim Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren als Weich-Templat. Templat und Monomer bilden in einem geeigneten Lösungsmittel eine geordnete Mesophase mit variabler Struktur. Diese Mesophase kann durch Polymerisation des Phenolderivates mit Formaldehyd fixiert werden, das strukturgebende Blockcopolymer zersetzt sich während der anschließenden Karbonisierung, wobei definierte (Meso-)Poren entstehen.

Die Porengrößenverteilung des späteren Kohlenstoffs ist von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängig. Eine große Rolle spielt die Ausbildung der Mesophase, deren konkrete Struktur unter anderem vom Lösungsmittel, von der Art und Konzentration des Blockcopolymers und des Monomers, vom pH-Wert und der Temperatur abhängt. Weiterhin wichtig ist die Polymerisationsmethode, bei der in einem gut skalierbaren Verfahren Polymerkonjugate bei ausreichender Quervernetzung als Partikel aus einer Lösung ausgefällt werden. Eine andere Möglichkeit ist die sogenannte Verdampfungs-induzierte Selbstorganisation (*evaporation induced self-assembly, EISA*) bei der durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels und anschließende thermische Polymerisation eines Resorcin-Kohlenstoffpräkursors hochgeordnete Mesostrukturen als Film fixiert werden können. Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die Volumenkontraktion des Materials während der Karbonisierung, deren Ausmaß wiederum vom Quervernetzungsgrad des Phenol/Formaldehydpolymers und der Karbonisierungstemperatur abhängt.<sup>[208]</sup>

Als Weich-Templat wird eine Reihe von Blockcopolymeren genutzt, wobei Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid Triblockcopolymere am häufigsten eingesetzt werden. Neben Polymeren, die aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxid-Blöcken bestehen, wurden zudem Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Poly(4-Vinylpyridin) als Bestandteil amphiphiler Weich-Templates genutzt (Tabelle 4).



Tabelle 4: Als Weich-Template eingesetzte Blockcopolymere in Verbindung mit den jeweiligen Kohlenstoffpräkursoren und Verarbeitungsmethoden sowie des Mesoporendurchmessers des resultierenden Kohlenstoffes.

Blockcopolymer	Kohlenstoff- präkursor	Verarbeitungs- methode	Mesoporen- durchmesser (Karbonisierungs- temperatur)	Quelle
 Polyethylenoxid- Polypropylenoxid- Polyethylenoxid	Resorcinol	Partikel, EISA-Polymerfilm	5,9 nm (800 °C)	[209]
	Resol		6,8 nm (900 °C)	[210]
	1,3,5-		2,9 nm (900 °C)	[211]
	Trihydroxybenzol		9,5 nm (850 °C)	[212]
			7,8 nm (840 °C)	
 Polyethylenoxid- Polypropylenoxid- Polyethylenoxid	Resol	Partikel	2,7 nm (700 °C)	[213]
 Polyethylenoxid- Polypropylenoxid- Polyethylenoxid	Resorcinol	EISA-Polymerfilm	4,9 nm (700 °C)	[214]
 Polypropylenoxid- Polyethylenoxid- Polypropylenoxid	Resol	EISA-Polymerfilm	Bimodal, 3,5 nm und 5,8 nm (800 °C)	[215]
 Polyethylenoxid- Polymethylmethacrylat	Resol	EISA-Polymerfilm	10,5 nm (800 °C)	[216]
 Polyethylenoxid-Polystyrol	Resol	EISA-Polymerfilm	23 nm (800 °C)	[217]
 Poly(4-vinylpyridin)-Polystyrol	Resorcinol	EISA- Polymerfilm	34 nm (800 °C)	[152]

---

Vor allem bei der Synthese von partikulären, polymerbasierten Kohlenstoffpräkursoren bieten Weich-Templates eine einfache Möglichkeit die Textur des späteren Kohlenstoffs zu kontrollieren. Das Template ist im besten Fall lediglich ein Additiv der Präkursorsynthese, komplizierte Arbeitsschritte zum Einbringen des Templates in den Präkursor und zum Entfernen aus dem Kohlenstoff entfallen. Weiterhin sind die meisten eingesetzten Templates aus dem Blickwinkel ihrer Elementarzusammensetzung (C, H, O) vom eigentlichen Kohlenstoffpräkursor nicht zu unterscheiden, womit eine Kontamination mit „Fremdelementen“ vermieden werden kann. Da eine Vielzahl von Faktoren das Resultat einer Weich-Template-Synthese beeinflusst, ist die Optimierung eines bestimmten Syntheseprotokolls jedoch oft kompliziert. In diesem Zusammenhang konnte statistische Versuchsplanung (*design of experiments*) erfolgreich angewandt werden.<sup>[212]</sup>

Insgesamt besteht durch chemische oder physikalische Aktivierung und den Einsatz von Templates die Möglichkeit polymerabgeleitete Kohlenstoffe mit definierter Mikro- und Mesoporosität zu erzeugen. Im Hinblick auf den Einsatz als Katalysator in der ODH ist vor allem die gezielte Erzeugung von Mesoporosität von Bedeutung, da einerseits eine hoher Mikroporenanteil mit erhöhter Verkokung assoziiert wird, und andererseits Mesoporen einen guten Kompromiss aus hoher spezifischer Oberfläche und guter Zugänglichkeit zur Katalysatoroberfläche darstellen. In diesem Zusammenhang bietet sich vor allem der Einsatz von Weich-Templates an, da die Synthese im Vergleich zu Hart-Templates weniger aufwändig und besser skalierbar ist.

### 2.3.3. Kristallinität polymerabgeleiteter Kohlenstoffe

Kohlenstoff kann (ohne Berücksichtigung von Kohlenstoffnanomaterialien) zwei kristalline Modifikationen annehmen, Diamant und Graphit. Diamant zeichnet sich durch eine kubische Kristallstruktur aus, in der die Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert vorliegen und tetraedisch über kovalente Bindungen mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft sind (Abbildung 14). Im Hinblick auf den Einsatz als Katalysator in oxidativen Dehydrierungen, sind vor allem graphitische Kohlenstoffmaterialien interessant (vgl. Kap. 2.1.2), weshalb im Folgenden auf die Graphitisierung von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen eingegangen wird. Graphit, als bei Umgebungsbedingungen thermodynamisches stabilstes Kohlenstoffallotrop, weist eine hexagonale Kristallstruktur auf, wobei die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome trigonal-planar mit jeweils drei weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Konsequenz der trigonal-planaren Verknüpfung ist die Ausbildung einer Schichtstruktur, wobei innerhalb einer Schicht aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem vorzufinden ist. Die einzelnen, über van-der-Waals Kräfte zusammengehaltenen Schichten liegen nicht deckungsgleich übereinander, sondern sind versetzt zueinander, in hexagonalem Graphit in einer ABABAB und in der rhomboedrischen Modifikation in einer ABCABC Reihenfolge, gestapelt. Die rhomboedrische Modifikation ist metastabil, und kann durch Hochtemperaturbehandlung ( $>2000\text{ °C}$ ) in die hexagonale Form überführt werden. Die Bindungslänge der kovalenten Bindungen beträgt im Graphit  $0,142\text{ nm}$  ( $0,154\text{ nm}$  für Diamant), während der Abstand der einzelnen Graphenebenen sowohl in hexagonaler als auch in rhomboedrischer Modifikation  $0,3354\text{ nm}$  beträgt.<sup>[218]</sup> Die Bindungskonstellation von Graphit - kovalente Verknüpfung der Kohlenstoffatome innerhalb der Basalebenen und van-der-Waals Bindungen orthogonal zu den Graphenschichten - sorgt für eine ausgeprägte Anisotropie von Materialeigenschaften wie der mechanischen Härte sowie der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 14).

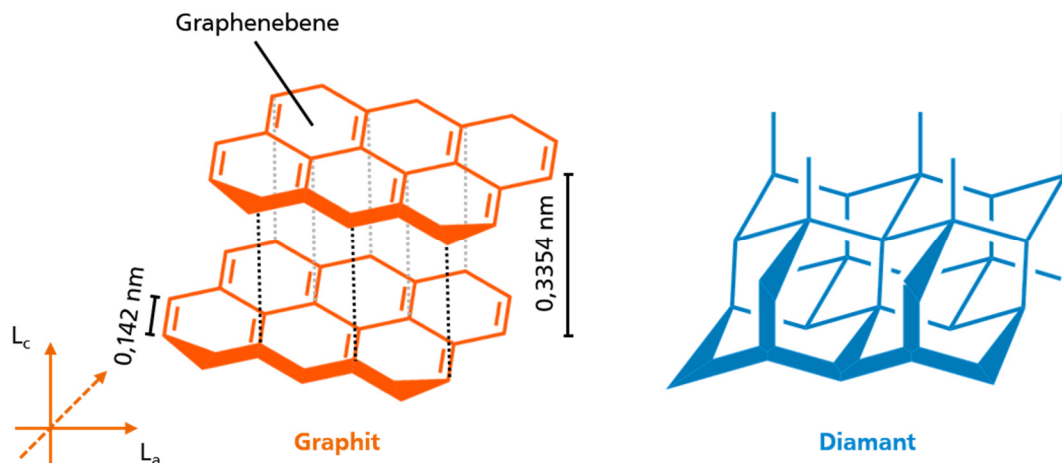


Abbildung 14: Struktur der Kohlenstoffmodifikationen Graphit (hexagonal) und Diamant.

Durch Karbonisierung eines beliebigen Kohlenstoffpräkursors bei moderaten Temperaturen (600 - 1500 °C) resultieren überwiegend  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffmodifikationen, deren Struktur sich, verglichen mit Graphit, durch eine geringere Fernordnung auszeichnet. Die Struktur dieser Kohlenstoffmaterialien setzt sich aus Gruppen von zwei bis vier parallelen Graphen-Schichten verschiedener Größe und unterschiedlicher Defektdichte (Fehlstellen, Krümmung,  $sp^3$ -Kohlenstoff, Heteroatome) zusammen, die jede mögliche relative Orientierung zueinander im dreidimensionalen Raum einnehmen können und durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.<sup>[190,219]</sup> Die ungeordnete Struktur dieser Kohlenstoffmaterialien ermöglicht die Ausbildung von Porosität, wobei technisch relevante poröse Kohlenstoffe (wie etwa Aktivkohlen) ausnahmslos die beschriebenen Strukturmerkmale (vorwiegend  $sp^2$ -hybridisiert, ungeordnet) aufweisen.<sup>[190]</sup> Obwohl Graphit das thermodynamisch stabilste Allotrop des Kohlenstoffs darstellt, und damit alle anderen Modifikationen metastabil sind, ist es oft nicht möglich einen Kohlenstoff mit ungeordneter Struktur durch Erhitzen in Graphit zu überführen. In diesem Zusammenhang wird zwischen graphitisierbaren Kohlenstoffen und nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen unterschieden (Abbildung 15). Im ersten Fall kann das Material thermisch zu Graphit restrukturiert werden, im zweiten Fall ist die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung so hoch, dass selbst Temperaturen von 3000 °C keine umfassende Graphitisierung induzieren. Die Restrukturierung zu Graphit erfordert die Translation von einzelnen Graphenebenen oder ganzen Gruppen paralleler Kohlenstoffschichten, wobei die Aktivierungsenergie für eine solche Translation mit der Größe der Strukturelemente und der Anzahl der notwendigen Bindungsbrüche für eine Mobilisierung steigt.<sup>[219,220]</sup> Letztlich ist damit die relative räumliche Orientierung der einzelnen Graphitkristallite in einem ungeordneten Kohlenstoff dafür verantwortlich ob ein Kohlenstoffmaterial graphitisierbar ist oder nicht. Die Anordnung ist im Fall der graphitisierbaren Kohlenstoffe anisotrop (d. h. die einzelnen Domänen nehmen eine Vorzugsorientierung ein und die dreidimensionale Quervernetzung ist niedrig), sodass eine Umwandlung zum Graphit nur geringfügige Translationsbewegung und wenige Bindungsbrüche erfordert. Nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe besitzen eine isotrope Struktur, wobei die einzelnen Graphitkristallite jede mögliche Orientierung relativ zueinander im Raum einnehmen und vielfach dreidimensional miteinander verknüpft sind. Die Restrukturierung einer solchen isotropen Anordnung würde viele simultane Bindungsbrüche und vergleichsweise große Translationsbewegungen erfordern, wodurch die Aktivierungsenergie für die Graphitisierung sehr hoch ist (Abbildung 15).<sup>[219–221]</sup>

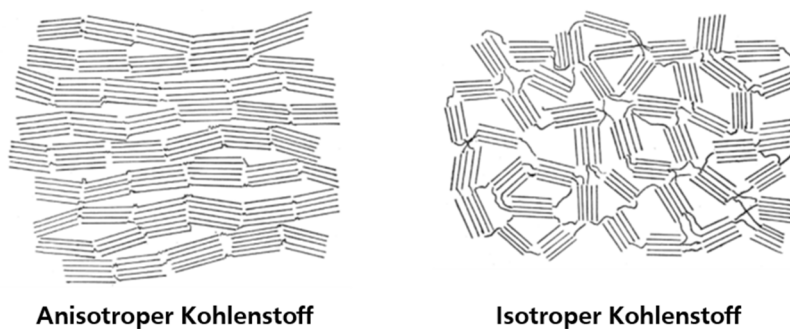


Abbildung 15: Struktur graphitisierbarer (anisotroper) und nicht-graphitisierbarer (isotroper) Kohlenstoffe  
Nachdruck mit Genehmigung von [219] Copyright 1951 Royal Society of London.

Ob ein Kohlenstoffmaterial bei der Karbonisierung eine isotrope oder anisotrope Struktur annimmt, ist vom Präkursor abhängig. Im Hinblick auf polymerabgeleitete Kohlenstoffe muss in diesem Zusammenhang zwischen quervernetzten Systemen wie etwa Phenol/Formaldehyd- Furfurylalkohol-Harzen oder Styrol/Divinylbenzol Copolymeren und linearen Systemen wie Polyacrylnitril und Polyimiden unterschieden werden. Während die Karbonisierung quervernetzter Polymere ausschließlich isotrope Kohlenstoffe erzeugt, besteht die Möglichkeit mit linearen Polymerpräkursoren auch anisotrope, thermisch graphitisierbare Kohlenstoffe herzustellen.<sup>[222]</sup> Das mit Abstand prominenteste Beispiel für die thermische Graphitisierung eines polymerabgeleiteten Kohlenstoffes ist die Herstellung von Kohlenstofffasern aus Polyacrylnitril. Eine Vorzugsorientierung wird hier einerseits durch den Spinnvorgang und andererseits durch das Anlegen von Zugkräften an die Polymerfaser während der Stabilisierung und Karbonisierung erreicht, wodurch die Polymerketten eine Anordnung parallel zur Faserachse einnehmen.<sup>[154,223]</sup> Diese Kohlenstofffasern können im Anschluss an die Karbonisierung bei bis 3000 °C graphitisiert werden.<sup>[140]</sup> Abgesehen von diesem Prozess und einigen Berichten zur Graphitisierung von Polyimid-abgeleiteten Kohlenstoffen<sup>[224]</sup>, ist die Anwendung von thermischer Graphitisierung von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen jedoch eher die Ausnahme als die Regel.

Um graphitische Strukturen in isotropen Kohlenstoffen einzuführen kann eine katalytische Graphitisierung durchgeführt werden. Als Katalysatoren für diesen Prozess kommen meist Übergangsmetalle zum Einsatz, wobei aber auch Erdalkalimetalle, Halbmetalle und Metallcarbide in diesem Zusammenhang untersucht wurden.<sup>[225,226]</sup> Ein Kohlenstoff oder ein Kohlenstoffpräkursor wird dazu mit dem entsprechenden Metallsalz beladen, und anschließend bei erhöhten Temperaturen graphitisiert. Dabei erfolgt eine carbothermische Reduktion zu den elementaren Metallen, die schließlich die Transformation von amorphem zu graphitischem Kohlenstoff katalysieren.<sup>[227]</sup> Die Temperaturen, die für eine Restrukturierung substantieller Anteile der Kohlenstoffmatrix benötigt werden, liegen deutlich unter denen, die normalerweise für eine thermische Graphitisierung aufgewendet werden müssen (< 2000 °C). Für die Umwandlung von ungeordnetem, isotropem Kohlenstoff in Graphit mittels Metallkatalysatoren wurden zwei verschiedene Mechanismen postuliert. Der sogenannte Lösungs-Ausfällungsmechanismus beinhaltet das Aufbrechen von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen, und ein anschließendes Lösen von Kohlenstoffatomen im Metall. Die Präzipitation dieser Kohlenstoffatome resultiert in der Bildung von Graphit als thermodynamisch stabile Modifikation. Der Karbid-Bildungs-Zersetzungsmechanismus formuliert ein ähnliches Konzept, wobei aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöste Atome mit dem Metallkatalysator ein Metallkarbid als Intermediat bilden. Wenn dieses metastabile Karbid zerfällt, bildet sich ebenfalls Graphit. Als Triebkraft dieser Restrukturierungsreaktionen nehmen beide Mechanismen den Unterschied in der freien Enthalpie zwischen isotropem Kohlenstoff und

Graphit an. Die thermische Migration der Katalysatorpartikel durch die Kohlenstoffmatrix ermöglicht in beiden Fällen die Graphitisierung von größeren Domänen.<sup>[226,228]</sup> Die Effizienz der Graphitisierung ist im Allgemeinen vom Katalysator, der Temperatur, der Katalysatorbeladung und, aufgrund der Heterogenität des Reaktionssystems, auch von der Dispersion der Katalysatorpartikel abhängig (Abbildung 16).<sup>[226,229–231]</sup>

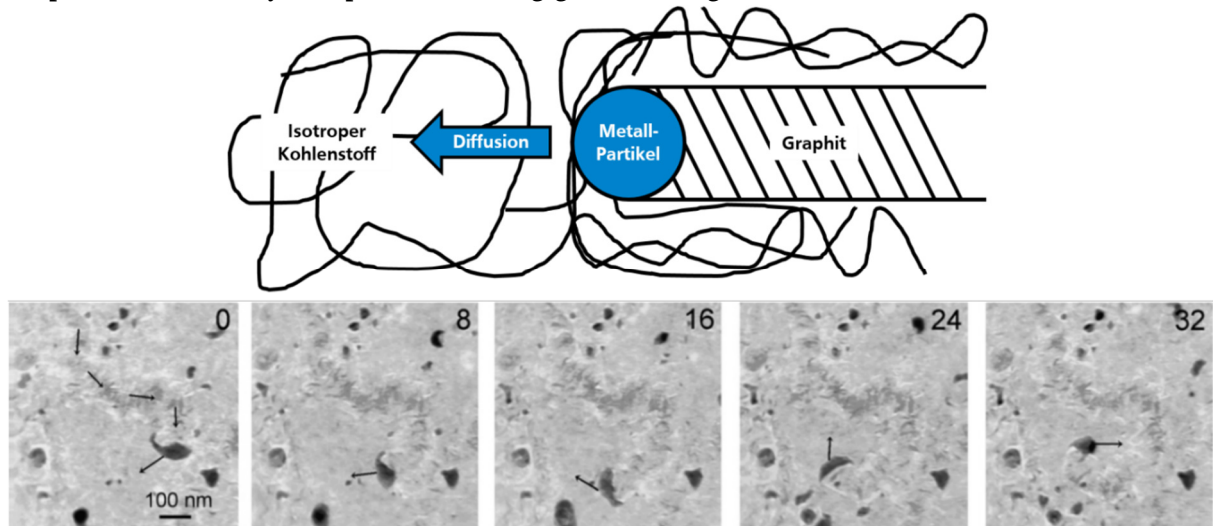


Abbildung 16: Prinzip der katalytischen Graphitisierung durch thermische Migration eines Metallkatalysators durch eine isotrope Kohlenstoffmatrix (oben). Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der zeitabhängigen Migration eines Nickelpartikels bei 720 °C durch eine Kohlenstoffmatrix. Die Zahlen am oberen rechten Bildrand geben den Zeitablauf in Sekunden an (unten). Nachdruck mit Genehmigung von [228] Copyright 2008 Elsevier.

Eine katalytische Graphitisierung erzeugt, vor allem wenn Graphitisierungstemperaturen unter 2000 °C und geringe Katalysatorbeladungen angewendet werden, nicht zwingend weit ausgedehnte, defektfreie Graphitkristalle. Aufgrund von Sinterprozessen ist die Partikelgröße des Metallkatalysators von beiden Parametern abhängig, und diese beeinflusst wiederum die Dimension ( $L_c$ ,  $L_a$ ) der graphitisierten Domänen.<sup>[226,229]</sup> Im Fall von kleinen Katalysatorpartikeln ( $10 \text{ nm} < \text{Partikeldurchmesser} < 100 \text{ nm}$ ) sorgt die ungerichtete thermische Migration für die Entstehung einer ungeordneten Mesostruktur, in der zwar große Anteile der Kohlenstoffmatrix graphitisiert vorliegen, die einzelnen Graphitbänder jedoch starke Krümmungen aufweisen und ineinander verwoben sind. Ebenso existieren zahlreiche Defekte auf der Ebene der einzelnen Graphenschichten, wie etwa Krümmungen, Falten, oder Verzweigungen. Der Unterschied zum „perfekten“ Graphit wird auch aus dem mittleren Abstand der Graphenschichten deutlich, der bei niedrigen Graphitisierungstemperaturen (um 1000 °C) oft Werte um 0,34 nm annimmt, und sich erst bei deutlich höheren Temperaturen (1800 °C) an die Schichtabstände von Graphit annähert (0,3354 nm) (Abbildung 17).<sup>[226,230]</sup>



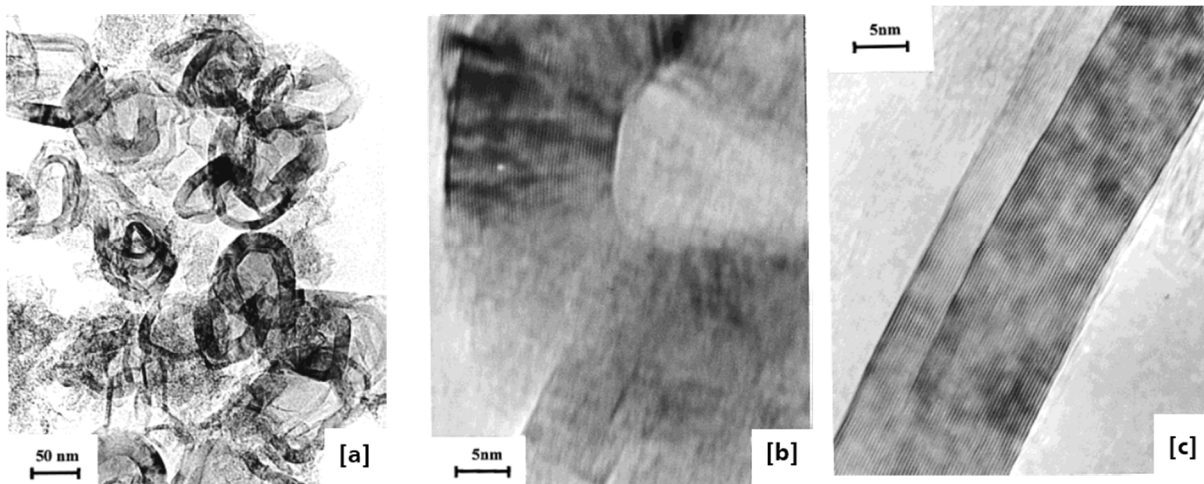


Abbildung 17: Transmissionselektronenmikroskopie von Ni-graphitisierten Resorcinol/Formaldehyd Aerogelen. [a] Mesostrukturen eines Resorcinol/Formaldehyd Aerogels, das in Anwesenheit eines Ni-Katalysators bei 1000 °C karbonisiert wurde [b] Resorcinol/Formaldehyd Aerogel in Anwesenheit von Ni bei 1400 °C Karbonisiert [c] Resorcinol/Formaldehyd Aerogel in Anwesenheit von Ni bei 1800 °C Karbonisiert. Nachdruck mit Genehmigung von [230] Copyright 2000 American Chemical Society.

Da eine katalytische Graphitisierung unabhängig von der Struktur des Kohlenstoffs bzw. des Kohlenstoffpräkursors durchgeführt werden kann, wurde diese Methode extensiv für die Gewinnung von graphitischen polymerabgeleiteten Kohlenstoffen genutzt. Die beliebtesten Graphitisierungskatalysatoren sind in dieser Hinsicht Eisen, Cobalt und Nickel, wobei eine Graphitisierungsaktivität im Falle des Eisens bereits bei >715 °C und bezüglich Cobalt und Nickel bei >800 °C beobachtet werden kann.<sup>[232]</sup> Mit Hilfe dieser Übergangsmetalle wurde die katalytische Graphitisierung von Kohlenstoffen abgeleitet von Phenol/Formaldehyd-Harzen<sup>[233]</sup>, Resorcinol/Formaldehyd-Harzen<sup>[230,234]</sup>, Polyacrylnitril<sup>[235]</sup>, Polyimid<sup>[236,237]</sup>, Polyfurfurylalkohol<sup>[238]</sup> und Styrol/Divinylbenzol-Copolymeren<sup>[239]</sup> durchgeführt.

Die strukturelle Vielfalt von Polymeren als Kohlenstoffpräkursoren kann im Hinblick auf eine katalytische Graphitisierung ausgenutzt werden, um das Beladen des Kohlenstoffpräkursors mit dem Graphitisierungskatalysator zu optimieren. Dazu wurde zum Beispiel Dihydroxibenzoesäure (als Phenolderivat) mit Formaldehyd polymerisiert, wobei die Säurefunktion des Monomers anschließend für eine Beladung via Ionenaustausch, und damit für eine atomare Dispersion des Graphitisierungskatalysators auf dem Kohlenstoffpräkursor genutzt werden kann.<sup>[231]</sup>

Im Hinblick auf die Herstellung von Katalysatoren für oxidative Dehydrierungen muss aufgrund der meist isotropen Struktur Polymer-abgeleiteter Kohlenstoffe auf die katalytische Graphitisierung zurückgegriffen werden. Diese Limitation muss kein Nachteil sein, da bereits gezeigt werden konnte, dass ein aktiver Katalysator ein Kompromiss aus Kristallinität (für die Oxidationsstabilität) und Defektreichtum (als Ankerpunkt für aktive Zentren) sein muss.<sup>[75]</sup> In diesem Zusammenhang sind die durch katalytische Graphitisierung erzeugten, ungeordneten Mesostrukturen aus defektreichem Graphit ein interessantes Strukturmotiv.



---

### 3. Ziel und Umfang

---

Der Stand der Technik zeigt, dass ein Kohlenstoffmaterial für die Anwendung als Katalysator für oxidative Dehydrierungen  $sp^2$  hybridisiert und kristallin sein sollte. Die Kristallinität sollte gleichzeitig Defekte aufweisen, die als Ankerpunkte für Sauerstoffoberflächengruppen dienen, und sollte darüber hinaus durch eine geeignete Porenarchitektur gut zugänglich sein. Durch den Einsatz polymerabgeleiteter Kohlenstoffe können diese Eigenschaften mit einer die technische Handhabung erleichternden Formgebung kombiniert werden. Die Entwicklung gezielter polymerbasierter Synthesewege zu den entsprechenden Kohlenstoffkatalysatoren und deren anschließende Erprobung in oxidativen Dehydrierungen wurde bislang nicht unternommen.

Des Weiteren ist der genaue Einfluss der Sauerstoffoberflächengruppen auf Aktivität und Selektivität der Kohlenstoffkatalysatoren sowie die dynamische Veränderung des Oberflächenoxidensembles unter Reaktionsbedingungen noch weitgehend unbekannt. Zwar steht mit der DRIFT-Spektroskopie prinzipiell eine geeignete Methodik zur Untersuchung der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen zur Verfügung, allerdings verhindert die Unkenntnis der genauen Lage der Absorptionsmaxima individueller Oberflächenoxide eine sinnvolle Auswertung der stark überlagernden Absorptionsbeiträge. In diesem Zusammenhang könnten polymerabgeleitete Kohlenstoffe mit definierter Oberflächenfunktionalisierung als Referenzmaterialien dienen, um eine Zuordnung von Absorptionsmaxima individueller Oberflächenoxide zu ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Synthese von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen sowohl als technisch handhabbare Katalysatoren und Modellmaterialien zur Untersuchung der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Ethanol und Methanol. Weiterhin soll methodisch die Grundlage geschaffen werden, um mittels *in situ* DRIFT Spektroskopie die Dynamik der Oberflächenoxide des Katalysators während oxidativer Dehydrierungsreaktionen aufklären zu können.

Für beide Ziele wird in dieser Arbeit zunächst eine Syntheseroute zu mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffkatalysatoren entwickelt. Diese Syntheseroute könnte einen reproduzierbaren und skalierbaren Zugang zu Kohlenstoffkatalysatoren ermöglichen, und greift daher auf chemisch definierte Polymere als Präkursoren zurück. Weiterhin soll die Syntheseroute flexibel gestaltet werden um die Einstellung von Eigenschaften wie Kristallinität und Porenstruktur in möglichst weiten Bereichen zu erlauben. Unter Berücksichtigung der Nachteile etablierter Nano-Kohlenstoffkatalysatoren soll auch die Morphologie der synthetisierten Kohlenstoffe den Anforderungen von geringem Druckverlust in Festbettreaktoren und mechanischer Stabilität entsprechen. Innerhalb der entwickelten Syntheseroute ist eine Variation der Porenstruktur und Kristallinität der mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffe zu untersuchen. Dabei werden einerseits die Grenzen der Bereiche ausgelotet, in denen diese Parameter im Rahmen des entwickelten synthetischen Zugangs variiert werden können. Andererseits wird so eine Bandbreite von Kohlenstoffmaterialien mit verschiedenen Eigenschaften erzeugt, die anschließend in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol eingesetzt werden sollen.

Die in dieser Arbeit verfolgte Strategie für die Synthese mesoporöser, graphitischer Kohlenstoffe folgt im Wesentlichen der Kombination eines Weich-Templat-Verfahrens mit katalytischer Graphitisierung. Der Einsatz von Triblockcopolymeren als Weich-Template wird in diesem Zusammenhang eine Mesoporosität des synthetisierten Kohlenstoffes induzieren, und im besten Fall eine Kontrolle der Porengrößenverteilung ermöglichen. Durch katalytische Graphitisierung soll einerseits die Oxidationsstabilität des Kohlenstoffkatalysators erhöht, und

---

weiterhin durch Erzeugung von defektreichen graphitischen Domänen die Voraussetzung für die Verankerung von Sauerstoffoberflächengruppen als katalytisch aktive Zentren geschaffen werden.

Intensive kinetische Studien der Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol sind nicht Teil dieser Arbeit und wurden parallel in der Dissertation von Herrn Stefan Prosch durchgeführt. Die katalytischen Ergebnisse der Arbeit von Herrn Prosch werden in dieser Dissertation sowohl mit den Synthesebedingungen der Katalysatoren, wie auch mit detaillierter Charakterisierung der Kohlenstoffkatalysatoren verknüpft um erste Synthese-Struktur-Wirkungs-Beziehungen abzuleiten. Katalytische Tests zur oxidativen Dehydrierung von Methanol wurden im Rahmen eines Auslandsaufenthalts unter der Anleitung von Prof. Wei Qi am Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research in Shenyang, PR China durchgeführt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Untersuchung von Sauerstoffoberflächengruppen auf Kohlenstoffkatalysatoren vorgenommen, da diese als aktive Zentren in oxidativen Dehydrierungsreaktionen dienen. Zu diesem Zweck wird *in situ* DRIFT-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung von Kohlenstoffoberflächenoxiden unter Reaktionsbedingungen etabliert und angewandt.

Dazu werden Modellkatalysatoren mit hohem Sauerstoffanteil synthetisiert, die die Anwendung von DRIFT-Spektroskopie zur Analytik von Oberflächenoxiden trotz der hohen Eigenabsorption von Kohlenstoffmaterialien erlauben. Weiterhin werden mit geeigneten Funktionalisierungsmethoden Referenzmaterialien erzeugt, die eine genaue Zuordnung von Absorptionsbeiträgen einzelner Oberflächenoxide im DRIFT-Spektrum erlauben.

Schließlich wird mittels *in situ* DRIFT-Spektroskopie die Adaption von Oberflächenoxidensembles unter ODH-Bedingungen untersucht. Als Reaktionssystem wird in diesem Zusammenhang die oxidative Dehydrierung von Methanol genutzt, da diese bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen abläuft (um 250 °C) und damit für die *in situ* Untersuchung von Oberflächenoxidensembles besonders attraktiv ist. Ziel der *in situ* Untersuchungen ist die Untersuchung des Einflusses von Temperatur, sowie von Reaktanden und Produkten auf die Komposition des Oberflächenoxidensembles. Anhand der ermittelten Daten wird eine Hypothese zur Identität und Bildung des aktiven Zentrums der säurekatalysierten Bildung von Nebenprodukten bei der kohlenstoffkatalysierten Umsetzung von Methanol aufgestellt.

## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1. Chemikalien und Materialien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung in der Herstellerspezifikation verwendet. Im Folgenden sind alle verwendeten Chemikalien und Materialien aufgelistet (Tabelle 5 und

Tabelle 6)

Tabelle 5: Alphabetische Auflistung aller verwendeten festen und flüssigen Chemikalien und Materialien.

Substanz	Hersteller	Reinheit
0,01 N HCl	Merck	–
0,01 N KOH	Merck	–
0,01 N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	–
0,01 N NaHCO <sub>3</sub>	Merck	–
0,1 N HCl	Merck	–
0,1 N KOH	Merck	–
1,3,5-Trihydroxybenzol	Acros	98 %
Benzoylchlorid	Acros	99 %
Caesiumcarbonat	Alfa Aesar	99 %
Calciumoxalat Monohydrat	Alfa Aesar	99 %
Chloressigsäure	Acros	99 %
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat	Alfa Aesar	99 %
Dimethylsulfat	Acros	99+ %
Eisen(II)chlorid Hydrat	Alfa Aesar	99 %
Ethanol	Fisher Scientific	98 %
Ethanol	Fisher Scientific	99+ %
Ethylenglycol	Acros	99 %
Formaldehyd-Lösung	Sigma-Aldrich	37 Gew.-%
Kaliumbromid	Acros	99+ %
Kaliumhydroxid	Carl Roth	85 Gew.-%
Kaliumiodid	Fisher Scientific	99 %
Kaliumnitrat	Alfa Aesar	–
Lithiumaluminiumhydrid	Sigma-Aldrich	95 %
Methanol	Acros	99+ %
Molekularsieb 4 Å	Acros	–
MWCNT's	Carbon Nanotubes Plus	98 %
Natriumchlorid	Alfa Aesar	99 %
Natriumhydroxid	Acros	98,5 %
Nickel(II)chlorid Hexahydrat	Alfa Aesar	98 %
pH Kalibrationspuffer	Carl Roth	–
Phosphorsäure	Fisher Scientific	85 Gew.-%
Platin auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Shimadzu Co.	–
Pluronic F127	Sigma-Aldrich	–
Pluronic F68	Sigma-Aldrich	–
Pluronic P123	Sigma-Aldrich	–
Salpetersäure	Fisher Scientific	65 Gew.-%
Salzsäure	Fisher Scientific	37 Gew.-%
Tetrahydrofuran	Acros	99,9 %
Toluol	Acros	99+ %

Tabelle 6: Auflistung aller verwendeter Gase.

Gas	Hersteller	Reinheit
Stickstoff	Linde	5.0
Helium	Westfalen	5.0
Sauerstoff	Westfalen	4.5
Wasserstoff	Westfalen	5.0
Synthetische Luft	Westfalen	20,5 % O <sub>2</sub> in N <sub>2</sub>
Kalibriergas Stickstoff	Westfalen	5 % N <sub>2</sub> in He
Kalibriergas Sauerstoff	Westfalen	5 % O <sub>2</sub> in He
Kalibriergas Kohlendioxid	Westfalen	2 % CO in He
Kalibriergas Kohlenmonoxid	Westfalen	2 % CO <sub>2</sub> in He

## 4.2. Syntheseverfahren

### 4.2.1. Katalysatorentwicklung für die Ethanol ODH

*Präkursorpolymer* – Um den Kohlenstoffpräkursor zu erhalten, wurde ein Syntheseverfahren von CHAI *et al.* angewandt.<sup>[240]</sup> Kurz zusammengefasst, wurden in einem 3 L Rundkolben 26,2 g Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzol) 52,4 g eines Pluronic Weichtemplates (F127, F68 oder P123) und 10 g 37 Gew.-% HCl unter Rühren mit einem KPG-Rührer (500 rpm, Halbmondrührer, 70 mm) in 1320 mL EtOH zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 26 g 37 Gew.-% wässriger Formaldehydlösung wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von Minuten trüb. Nach 2 stündigem Refluxieren wurden gelbe Polymerpartikel durch Filtration vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Nach gründlichem Waschen mit EtOH und Vakuumtrocknung bei 30 mbar und 60 °C wurden 47,3 g hellgelbe Partikel des Präkursorpolymers erhalten.

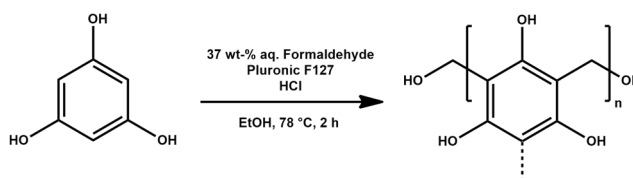


Abbildung 18: Polymerisation von 1,3,5-Trihydroxybenzol mit Formaldehyd in Präsenz des Weich-Templats Pluronic F127.

*Carboxylpolymer* – 45 g des Präkursorpolymers und 4,2 g Kaliumiodid wurden in 1300 ml EtOH suspendiert. Unter Rühren mit einem KPG-Rührer wurden 75 g NaOH in 400 mL H<sub>2</sub>O langsam zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Über 1 h wurde anschließend unter Rühren eine Mischung aus 75 g Chloressigsäure und 31 g NaOH in 250 mL H<sub>2</sub>O tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 23 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Polymerpartikel durch Filtration abgetrennt und gründlich mit EtOH und entionisiertem H<sub>2</sub>O gewaschen. Durch Trocknen bei 30 mbar und 60 °C wurden 44 g des rot-braunen Carboxylpolymers erhalten.

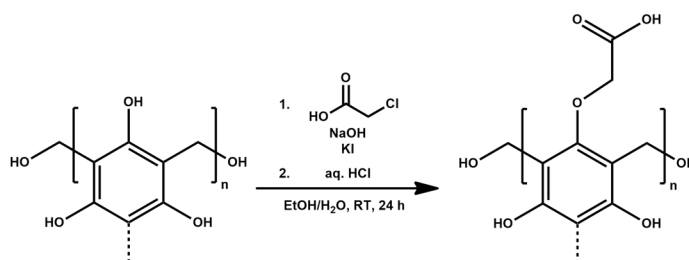


Abbildung 19: Polymeranaloge Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Chloressigsäure.

*Ionenaustausch mit einem Graphitisierungskatalysator* – Um einen definierten Ausgangszustand herzustellen, wird das Carboxyl-Polymer zunächst mit  $H^+$ -Ionen beladen. Dazu wurden 40 g der Polymerpartikel in 500 mL einer 10 Gew.-% HCl für 30 min bei 300 rpm auf einem Orbitalschüttler suspendiert. Anschließend wurden die roten Polymeraggregate abfiltriert, mit entionisiertem  $H_2O$  gewaschen und erneut in 500 mL einer 1 M-Lösung von Nickel(II)-chlorid Hexahydrat, Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat oder Eisen(II)chlorid Hydrat in entionisiertem  $H_2O$  für 24 h bei Raumtemperatur bei 300 rpm auf einem Orbitalschüttler suspendiert. Danach wurden die Metallbeladenen Polymerpartikel filtriert, mit entionisiertem  $H_2O$  gewaschen und bei 30 mbar und 60 °C getrocknet.

*Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften des Carboxyl-Polymers* – Zunächst wurde eine Beladung des Carboxyl-Polymers mit  $Na^+$ -Ionen durchgeführt. Dazu wurden 40 g der Polymerpartikel in 500 mL einer 1 M NaCl Lösung suspendiert, die im Anschluss mit festem NaOH auf einen pH-Wert > 7 eingestellt wurde. Die Polymerpartikel wurden für 30 min auf einem Orbitalschüttler suspendiert, anschließend abfiltriert und mit entionisiertem  $H_2O$  gewaschen und bei 30 mbar und 60 °C getrocknet.

Für die Aufnahme von Ionenaustauschisothermen und -kinetik des Carboxyl-Polymers wurde zunächst eine Konzentrationskalibrierung von  $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$  und  $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$  in wässriger Lösung mittels UV/VIS-Spektroskopie durchgeführt. Zur Untersuchung der Ionenaustauschkinetik wurde eine bestimmte Menge des  $Na^+$ -beladenen Carboxyl-Polymers (1 g pro 10 mL 0,12 M Metallsalzlösung) in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen bei 26 °C und 500 rpm auf einem beheizbaren Schüttler geschüttelt. Nach 10, 30, 60, 120 und 240 min wurden jeweils 1 mL der Lösung entnommen und mittels UV/VIS-Spektroskopie die Restkonzentration des Metalls bestimmt. Zur Aufnahme der Ionenaustauschisothermen wurden 3 g des  $Na^+$ -beladenen Carboxyl-Polymers in je 30 mL Metallsalzlösung verschiedener Konzentrationen in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen in einem beheizbaren Schüttler bei 26 °C und 500 rpm für 4 h geschüttelt. Anschließend wurde über UV/VIS Spektroskopie in einer Dreifachbestimmung die Restkonzentration des Metalls in der Lösung bestimmt.

*Karbonisierung* – 20 g Metallbeladene Carboxylpolymerpartikel wurden in einem Horizontalrohrföhrn (Carbolite Gero GmbH) in Aluminiumoxid-Tiegeln unter einem Durchfluss von 20 L  $h^{-1}$  (STP) He einer Pyrolyse unterzogen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 120 °C  $h^{-1}$  erhitzt, die Zieltemperatur (700 - 1500 °C) wurde für 2 h gehalten, anschließend wurden die Proben mit einer Abkühlrate von 120 °C  $h^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt.

*Entfernen des Graphitisierungskatalysators* – Um den Graphitisierungskatalysator zu entfernen, wurden 8 g Metallbeladener Kohlenstoff in 100 mL 18,5 Gew.-% HCl suspendiert und 24 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden die Kohlenstoffpartikel abfiltriert und

---

gründlich mit entionisiertem H<sub>2</sub>O gewaschen. Dieses Waschverfahren wurde dreimal durchgeführt. Danach wurden die Kohlenstoffpartikel bei 30 mbar und 60 °C getrocknet.

*Oxidative Entfernung von amorphem Kohlenstoff* – Die Prozedur zur Entfernung von amorphem Kohlenstoff aus den mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen wurde von M. Sc. Stefan Prosch entwickelt und optimiert. 500 mg Polymer abgeleiteter Kohlenstoff wurden in einen U-förmigen Quarzrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 4 mm geladen und an beiden Enden mit Quarzwolle fixiert. Die Probe wurde unter einem Volumenstrom von 20 mL min<sup>-1</sup> (STP) He auf 380 °C erwärmt, und die He-Atmosphäre wird bei gleichem Volumenstrom durch synthetische Luft ersetzt. Nach 72 h wurde die Atmosphäre wieder auf He umgestellt und die Probe abkühlen gelassen.

#### 4.2.2. Untersuchung von Oberflächenoxiden

*Karbonisierung* – 20 g des Präkursorpolymers (zur Herstellung siehe Kapitel 4.2.1, Abschnitt „Präkursorpolymer“, sowie Abbildung 18) wurden in Aluminiumoxidtiegel in einem Horizontalrohrföfen unter einem Durchfluss von 20 L h<sup>-1</sup> (STP) He mit 120 °C h<sup>-1</sup> auf 850 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde 2 h gehalten, anschließend wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 120 °C h<sup>-1</sup> wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

*HNO<sub>3</sub> Oxidation bei atmosphärischem Druck* – Die HNO<sub>3</sub> Oxidation bei atmosphärischem Druck wurde in einem Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Inertgaszufuhr und einem internen Thermometer durchgeführt. 1,0 g Polymer abgeleiteter Kohlenstoff (Karbonisiert bei 850 °C in Abwesenheit eines Graphitisierungskatalysators mit Pluronic F127 als Weich-Templat) und 50 mL 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub> wurden unter Rühren auf die spezifizierte Innentemperatur (60 oder 90 °C) erhitzt. Nachdem diese Temperatur für 2 h gehalten wurde, wurde der Kolben abgekühlt und gleichzeitig mit N<sub>2</sub> gespült, um die gebildeten Reaktionsgase (NO<sub>x</sub>) zu entfernen indem sie durch eine wässrige KOH-Lösung geleitet wurden. Der oxidierte Kohlenstoff wurde abfiltriert, gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C und 30 mbar getrocknet. Nach dem Trocknen wurden 1,055 g und 1,077 g des oxidierten Kohlenstoff für die Oxidation bei 60 °C bzw. 90 °C erhalten.

*Hydrothermale HNO<sub>3</sub> Oxidation* – In einem PTFE-beschichteten Autoklaven (Berghof Products + Instruments, DB-500) wurden 5,0 g Kohlenstoff (Karbonisiert bei 850 °C in Abwesenheit eines Graphitisierungskatalysators mit Pluronic F127 als Weich-Templat) in 250 mL einer 1,5 M wässrigen HNO<sub>3</sub> suspendiert. Der Autoklav wurde mit einem Heizmantel beheizt, der auf die spezifische Temperatur (135 - 195 °C, wird keine Temperatur angegeben, wurde bei 180 °C gearbeitet) eingestellt ist. Sobald die Innentemperatur eine Temperatur erreichte, die 15 °C unter der eingestellten Außentemperatur (wenn 180 °C Manteltemperatur eingestellt sind also 165 °C) liegt, begann die "Reaktionszeit". Nach 1 h wurde der Autoklav zum Abkühlen in ein Wasserbad überführt. Nach dem Abkühlen wurden die Reaktionsgase (NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>) durch ein Nadelventil freigesetzt und durch verdünnte wässrige KOH geleitet. Der oxidierte Kohlenstoff wurde abfiltriert, gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C und 30 mbar getrocknet. Nach dem Trocknen wurden 3,73 g oxidierten, Polymer abgeleiteten Kohlenstoff erhalten (bei einer Oxidationstemperatur von 180 °C als **O-PDC** *oxidized polymer derived carbon* bezeichnet).



---

*Reduktion von Oberflächengruppen mittels LiAlH<sub>4</sub>* – In einem trockenen 1 L-Rundkolben, der mit Rückflusskühler und KPG-Rührer ausgestattet war, wurden in einer inerten Atmosphäre 1,3 g O-PDC in 200 mL trockenem THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden unter Rühren 9 g frisches (weißes) LiAlH<sub>4</sub> zugegeben und das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 h und anschließend erneut nach 48 h, wurden jeweils 3 g frisches LiAlH<sub>4</sub> zugegeben. Nach 72 h wurde die Suspension auf 0 °C abgekühlt, und die Reaktion wurde unter starkem Rühren durch tropfenweise Zugabe von Isopropanol und Wasser abgebrochen. Sobald die Gasentwicklung bei der Zugabe von H<sub>2</sub>O beendet war, wurde solange 37 Gew.-% HCl zugegeben, bis der durch die Neutralisation von LiAlH<sub>4</sub> gebildete Niederschlag (Al(OH)<sub>3</sub> und LiOH) vollständig gelöst war. Der Kohlenstoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und zunächst mit einem Gemisch aus 5 Gew.-% HCl und MeOH (70:30 vol-%) sowie anschließend mit einem Gemisch aus entionisiertem H<sub>2</sub>O und MeOH (70:30 vol-%) gewaschen. Nach Trocknung über Nacht bei 60 °C und 30 mbar wurden 1,05 g reduzierter Kohlenstoff (**O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>**) erhalten.

*Einführen von Acetalschutzgruppen* – In einem trockenen 250 mL-Rundkolben, der mit einem Soxhlet-Extraktor und einem Rückflusskühler ausgestattet war, wurden 0,75 g oxidierten Polymer abgeleiteter Kohlenstoff (O-PDC) in einer Emulsion aus 100 mL trockenem Toluol und 25 mL trockenem Ethylenglykol suspendiert. Der Soxhlet-Extraktor wurde mit einer Zelluloseeinlage ausgestattet, die frisch regeneriertes Molekularsieb (4 Å) enthielt. Nach Zugabe von 100 µL 85 Gew.-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde das Reaktionsgemisch 48 h lang bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Kohlenstoff abfiltriert, gründlich mit EtOH gewaschen und bei 60 °C und 30 mbar getrocknet. Es wurden 0,82 g Ethylenglykol-geschützter Kohlenstoff erhalten (**O-PDC-EG**).

*LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von Acetalgeschütztem Kohlenstoff* – Es wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie für die Herstellung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> genutzt. Die Verhältnisse von Kohlenstoff zu THF und Kohlenstoff zu LiAlH<sub>4</sub> wurden konstant gehalten. Nach der Reduktion wurde **O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>** erhalten.

*Veretherung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Chloressigsäure* – Zunächst wurden 1,0 g O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> über Nacht in 100 mL 3 M KOH suspendiert. Anschließend wurde der Kohlenstoff durch Filtration abgetrennt und ohne weiteres Trocknen oder Waschen in 250 mL EtOH in einem mit einem Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben überführt. Zu dieser Suspension wurden 4,26 g 85 Gew.-% KOH, 4,35 g Chloressigsäure und 0,25 g Kaliumiodid hinzugefügt, und die Suspension wird auf 70 °C erhitzt. Nach 22 h wurden dem Reaktionsgemisch 2,81 g 85 Gew.-% KOH, 2,87 g Chloressigsäure und 0,165 g KI zugegeben. Die gleiche Menge an Reaktanten wird nach 32 h Reaktionszeit zugegeben. Die Reaktion wurde nach 48 h gestoppt, und der Kohlenstoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Das resultierende Kohlenstoffmaterial wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH-Neutralität erreichte, und bei 60 °C und 30 mbar getrocknet. Es wurden 0,87 g **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH** erhalten.

*Veresterung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Benzoylchlorid* – Zunächst werden 0,3 g O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> über Nacht in 100 mL 3 M KOH suspendiert. Anschließend wird der Kohlenstoff abfiltriert und ohne Trocknen oder Waschen in einen mit Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben mit 100 mL THF überführt. Zu dieser Suspension werden 5,0 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2,16 g Benzoylchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 h wird die Zugabe von 5,0 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2,16 g Benzoylchlorid wiederholt. Nach 48 h wird das Reaktionsgemisch auf

---

Raumtemperatur abgekühlt, und der Kohlenstoff wird durch Zentrifugation abgetrennt. Nach gründlichem Waschen mit verdünnter HCl, entionisiertem H<sub>2</sub>O und MeOH wird der Kohlenstoff bei 60 °C und 30 mbar getrocknet. Man erhält 0,35 g **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl**.

*Veretherung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Dimethylsulfat* – 300 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> wurden in 100 mL trockenem THF in einem trockenen 250 mL Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, suspendiert. Nach Zugabe von 3 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2,66 g (Me)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Reaktionsgemisch zum Rückfluss erhitzt. Nach 24 h wurde die Zugabe von 3 g Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 2,66 g (Me)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wiederholt. Nach 48 h wurden 4 g NaOH, gelöst in 40 mL MeOH, dem Reaktionsgemisch zugegeben, das anschließend weitere 12 h unter Rückfluss gerührt wurde. Der Kohlenstoff wurde durch Zentrifugation gesammelt und gründlich mit verdünnter HCl, entionisiertem H<sub>2</sub>O und MeOH gewaschen. Nach Trocknung bei 60 °C und 30 mbar wurden 0,37 g **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me** erhalten.

*Hydrolyse von Oberflächenoxiden mit KOH* – In einem mit Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben wurden 500 mg O-PDC in 100 mL 3 M aq. KOH suspendiert. Das Ölbad wurde auf die gewünschte Temperatur erhitzt (RT - 120 °C) und mit einem Magnetrührer für die gewünschte Zeit (6 h - 72 h) gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit durch Zentrifugieren/Dekantieren entfernt, und die Kohlenstoffprobe wurde für 2 h in 100 mL 10 Gew.-% aq. HCl re-suspendiert, um Rückstände bzw. adsorbiertes KOH zu neutralisieren. Danach wurde die Kohlenstoffprobe durch Zentrifugation abgetrennt, mit einem H<sub>2</sub>O/MeOH-Gemisch (ca. 4:1 vol:vol) gründlich gewaschen und bei 60 °C und 30 mbar getrocknet.

*Thermische Behandlungen von Oberflächenoxiden* – In einer STA 409PC Luxx Thermowaage (NETZSCH GmbH) wurden 200 mg Kohlenstoff unter einem Fluss von 30 mL min<sup>-1</sup> (STP) He in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel mit einer Heizrate von 5 °C min<sup>-1</sup> auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Zieltemperatur wurde für 1 h gehalten, anschließend wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 10 °C min<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 4.3. Analytik

### 4.3.1. Allgemeine Analytik

*Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie* – Zur Probenvorbereitung wurden zwischen 5 und 20 mg einer Kohlenstoffprobe in einem Quarztiegel im Muffelofen für 3 h auf 700 °C geheizt. Der Rückstand wird mit Königswasser (37 Gew.-% HCl und 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 3:1) versetzt, und für einige Tage ruhen gelassen. Anschließend wird der Aufschluss mit entionisiertem Wasser auf 50 mL Gesamtvolumen verdünnt, und mit einem OPTIMA 2000DV (Perkin Elmer) Spektrometer analysiert.

*Potentiometrische Titration* – Für die potentiometrische Titration der Polymeren Kohlenstoffpräkursoren wurden ca. 80 mg der zu untersuchenden Probe in 60 mL einer wässrigen 0,1 M KNO<sub>3</sub> Lösung suspendiert. Die Suspension wurde in einem automatischen Titrator (T50, Mettler-Toledo) zunächst mit 0,1 M HCl auf pH 3 angesäuert, und anschließend mit 0,1 M KOH bis pH 11 titriert. Dazu wurden je 50 µL KOH alle 1200 s dosiert, während über eine Fritte N<sub>2</sub> durch die Suspension geblubbert wurde, um die Bildung von Carbonaten zu unterdrücken.

*Ramanspektroskopie* – Ramanspektroskopie wurde mit einem Ramanmikroskop Senterra I der Firma Bruker Co. (Billerica, Massachusetts, USA) durchgeführt. Von jeder Probe wurden 10 Spektren an verschiedenen Punkten der Probe aufgenommen. Als Ramanlaser kam ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Festkörperlaser mit einer Leistung von 0,5 mW bei einer Wellenlänge von 532 nm. Spektren wurden mit einer Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$ , einer Integrationszeit von 2 s und 30 Koadditionen aufgenommen. Die Spotgröße lag im Bereich von  $5\text{ }\mu\text{m}$  bei einer numerischen Apertur von 0,8. Ramanspektren wurden in der Regel zwischen 800 und  $2700\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Alle Ramanspektren werden nach einer Prozedur von MALLET-LADEIRA einer Kurvenanpassung unterzogen.<sup>[241]</sup> Dabei werden zwei Lorentzverteilungen, mit identischer Wellenzahl des Maximums, für die Anpassung der D-Bande verwendet. Die G-Bande wird mit einer Breit-Wigner-Fano-Verteilung angepasst, die D'-Bande, wiederum mit einer Lorentzverteilung (Abbildung 20).

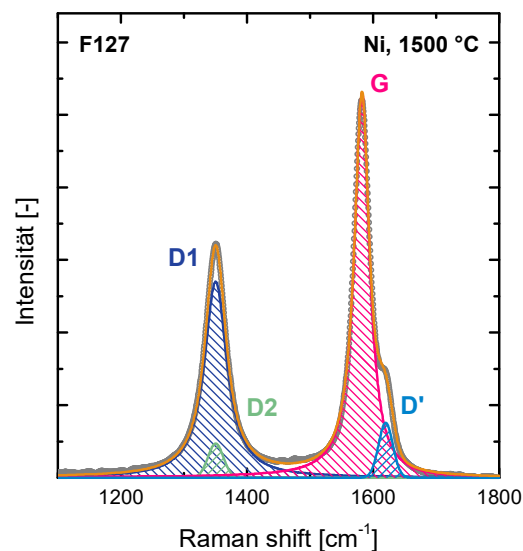


Abbildung 20: Beispiel der Kurvenanpassung eines Raman-Spektrums 1. Ordnung nach einer von MALLET-LADEIRA vorgeschlagenen Prozedur.<sup>[241]</sup>

*Rasterelektronenmikroskopie* – Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Hierzu kam ein Rasterelektronenmikroskop des Typs XL30 FEG der Firma Philips zum Einsatz. Polymerproben wurden vor der Untersuchung für 300 s bei einem Potential von 30 mV mit Gold besputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug in der Regel 15 kV, die genauen Messparameter können den Bildern entnommen werden.

*Röntgenpulverdiffraktometrie* – Röntgenpulverdiffraktometrie wurde von Dr. Katrin Hofmann am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt durchgeführt. Hierbei kam ein StadiP (Stoe & Cie GmbH) Diffraktometer in Debye-Scherrer-Geometrie in Verbindung mit einer Cu Röntgenquelle zum Einsatz. Das Diffraktometer war mit einem Ge[111]-Monochromator und einem MYTHEN1K (Dectris Ltd) Detektor ausgestattet, gemessen wurde mit Cu $\alpha$ -Strahlung (0,154060 nm). Alle Proben wurden in Quarzkapillaren mit 0,5 mm Innendurchmesser vermessen.

Um Kristallitgrößen und Netzebenenabstände zu extrahieren wurden die Diffraktogramme einer Kurvenanpassung unterzogen, wobei die Winkelbereiche um  $26^\circ$  und  $43^\circ/2\theta$  nach vorhergehender Subtraktion einer polynomiellen Basislinie mit Lorentzfunktionen angepasst wurden. Bei der Analyse des (002) Reflexes wurde eine Lorentzfunktion für die Anpassung des

amorphen Hintergrundes verwendet (Zentrum zwischen  $22^\circ$  und  $23^\circ/2\theta$ ), und eine für die Anpassung des eigentlichen Reflexes (Zentrum um  $26^\circ/2\theta$ ). In der Region um  $43^\circ/2\theta$  wurde je eine Lorentzverteilung für die Anpassung des (100) und (101) Reflexes verwendet (Zentren um  $42,8^\circ/2\theta$  bzw.  $44,5^\circ/2\theta$ ) (Abbildung 21). Die Kristallitgröße parallel zur den Graphenebenen ( $L_a$ ) sowie senkrecht zu den Graphenebenen ( $L_c$ ) wird durch Anwendung der Debye-Scherrer-Gleichung auf den (100)-Reflex ( $K_a = 1,84$ ) bzw. (002)-Reflex bestimmt ( $K_c = 0,89$ ) (Gleichung (1)). Der Netzebenenabstand der Graphenebenen in graphitischen Kohlenstoffen wird über die Position des (002)-Reflexes und die Bragg-Gleichung berechnet ((2)).<sup>[242,243]</sup>

$$L_{a/c} = \frac{K_{a/c} \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

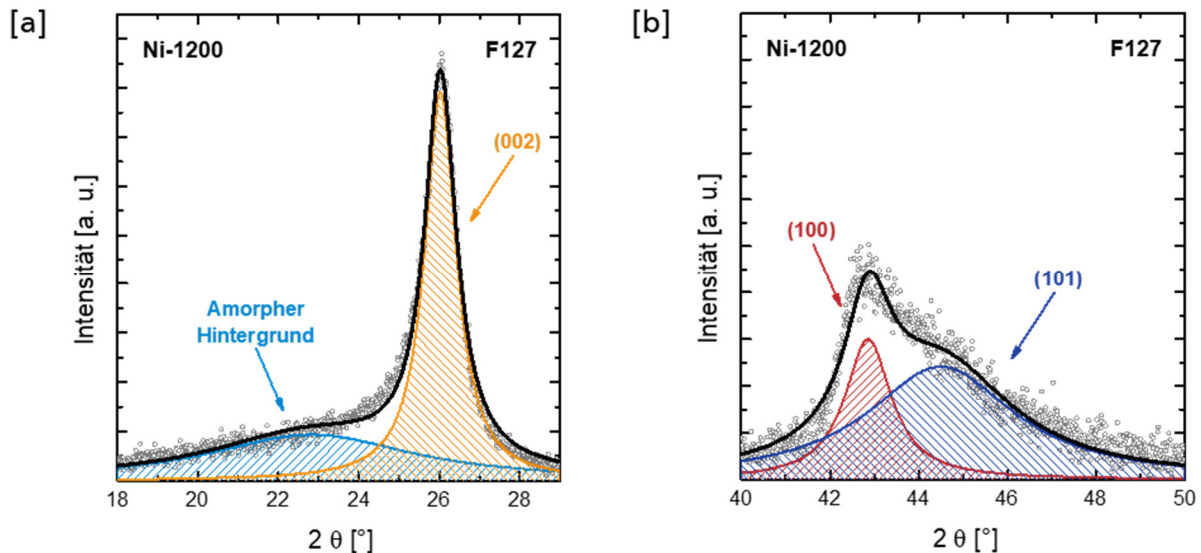


Abbildung 21: [a] Beispiel einer Kurvenanpassung des (002) Reflexes durch zwei Lorentzverteilungen. [b] Beispiel einer Kurvenanpassung des (100) und (101) Reflexes durch zwei Lorentzverteilungen.

*Stickstoffphysisorption* –  $N_2$ -Physisorption wurde in einem volumetrischen Messgerät des Typs Quadrasorb evo (Quantachrome) durchgeführt, hochaufgelöste Messungen wurden von M. Sc. Kai Brunnengräber mit dem volumetrischen Messgerät 3Flex (Micromeritics Instruments Corp.) durchgeführt. In jedem Fall wurden ca. 50 mg der zu untersuchenden Probe in ein Probenröhrchen eingewogen und für 18 h bei  $350^\circ\text{C}$  im Vakuum entgast. Alle Messungen erfolgten bei  $-196^\circ\text{C}$ . Hochaufgelöste Messungen erfolgten durch Aufnahme von 66 Messpunkten für die Adsorption im Relativdruckbereich zwischen  $2,5 \cdot 10^{-8}$  und 0,99 sowie durch Aufnahme von 38 Messpunkten im Relativdruckbereich von 0,99 bis 0,3 für die Desorption. Standardmessungen erfolgten durch Aufnahme von 26 Messpunkten für die Adsorption im Relativdruckbereich zwischen  $9 \cdot 10^{-3}$  und 0,99 sowie durch Aufnahme von 19 Messpunkten im Relativdruckbereich von 0,99 bis 0,22 für die Desorption. Die Auswertung der Isothermen erfolgte im Programm VersaWin (Quantachrome), wobei für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche die Multi-Point-BET Methode verwendet wurde, sowie für die Bestimmung der Porenvolumina die Methode nach Gurevich. Porengrößenverteilungen wurden durch ein QSDFT (*quenched solid density functional theory*) Modell berechnet, dazu wurde der Kernel „ $N_2$  at 77K on carbon cylindr./sphere pores QSDFT adsorption“ verwendet.

Für die Berechnung des Mikroporenvolumens wird die Gurevich-Methode auf den Relativdruck von 0,05 angewandt. Für die Bestimmung des Mesoporenvolumens wird die folgende Gleichung verwendet (Gleichung (3)).

$$V_{Meso} = V_{Total} - V_{Mikro} \quad (3)$$

*Thermogravimetrie* – Thermogravimetrische Messungen wurden in einer STA 449 Jupiter (Netzsch GmbH) Thermowaage durchgeführt. Für die Thermoanalyse kamen Stickstoff sowie ein 50/50 vol/vol Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff zum Einsatz. Wurde das Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff eingesetzt, wird die Messmethode im Folgenden als temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) bezeichnet. Der Gesamtvolumenstrom betrug immer 50 mL min<sup>-1</sup> (STP). Für die Messungen wurden jeweils ca. 20 mg der zu untersuchenden Probe in einen Korundtiegel eingewogen, und anschließend auf dem Probenhalter der Thermowaage platziert. Im Reaktionsgasstrom wurde die Probe ca. 30 min equilibriert, bevor das Temperaturprogramm gestartet wird. Das Temperaturprogramm bestand aus einer Heizrampe von 5 °C min<sup>-1</sup> von Raumtemperatur bis 1000 °C, einer 30 min isothermen Phase bei 1000 °C und dem anschließenden Abkühlen mit 10 °C min<sup>-1</sup> von 1000 °C auf Raumtemperatur.

Durch Oxidation einer Probe in der Thermowaage können teilweise die Massenanteile von Kohlenstoffspezies hoher und niedriger Oxidationsbeständigkeit aus den Massenverlustkurven extrahiert werden. Dazu wird das Minimum der 1. Ableitung der Massenverlustkurve gesucht, mit der abgelesenen Temperatur kann in der Massenverlustkurve dann der Massenverlust am Wendepunkt bestimmt werden. Die vor dem Wendepunkt verlorene Masse wird der Kohlenstoffspezies geringer Oxidationsbeständigkeit zugordnet, die am Wendepunkt noch vorhandene Masse entspricht dem Massenanteil der Kohlenstoffspezies hoher Oxidationsbeständigkeit (Abbildung 22).

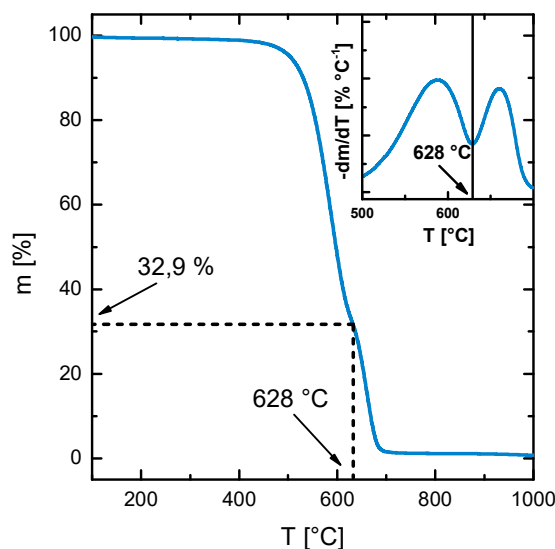


Abbildung 22: Bestimmung des Wendepunktes der Massenverlustkurve. Aus der Position des Wendepunktes können die Massenanteile von Kohlenstoffspezies hoher und niedriger Oxidationsbeständigkeit abgeleitet werden.

*Transmissionselektronenmikroskopie* – Alle Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurden von M. Sc. Kai Brunnengräber am Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt. Dazu wurde die Probe zunächst in einem Achatmörser fein zerkleinert, anschließend mittels Ultraschall in Ethanol (HPLC-Grade) suspendiert. Die resultierende Suspension wurde mit Ethanol bis zur Transparenz verdünnt, erneut mit Hilfe von Ultraschall dispergiert, auf ein Kohlenstoff-Kupfer-Probengitter aufgebracht und schließlich



---

trocknen lassen. Die Aufnahme von TEM-Bildern fand an einem JEM2100F (JEOL) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV statt.

*UV/VIS-Spektroskopie* – UV/VIS-Spektroskopie wurde mit einem Zweistrahlspektrometer des Typs Lambda 900 (Perkin Elmer) am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt durchgeführt. Die Messung von Probe und Referenz wurde in Polystyrolküvetten durchgeführt, wobei als Referenz das reine Lösungsmittel (entionsiertes Wasser) diente. Die Spektren wurden in einem Bereich von 350 - 900 nm bei einer Auflösung von 1 nm aufgenommen. Für die Konzentrationskalibrierung von  $\text{Ni}^{2+}$  wurde die Differenz zwischen der Absorption bei 721 nm und 504 nm genutzt, während für  $\text{Co}^{2+}$  die Differenz zwischen der Absorption bei 511 nm und 750 nm verwendet wurde (Anhang, Abbildung 100).

#### 4.3.2. Analytik von Oberflächengruppen auf Kohlenstoffen

*Boehm Titration* – Boehm-Titration wurde nach einer von ACKERMANN *et al.*<sup>[114]</sup> vorgeschlagenen Prozedur durchgeführt. Dazu wurden je 50 mg einer Kohlenstoffprobe für 48 h in inerter Atmosphäre in je 40 mL 0,01 N  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und NaOH dispergiert. Das exakte Volumen der eingesetzten Basenlösungen wird durch Auswiegen bestimmt. Nach Entfernung des Kohlenstoffs durch Filtration werden pro Probe 10 mL Aliquots (das genaue Volumen wird ebenfalls durch Auswiegen bestimmt) der Basenlösungen unter Verwendung eines automatischen Titrators (T50, Mettler Toledo) mit je 15 mL einer 0,01 N HCl versetzt und anschließend mit einer 0,01 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung rücktitriert. Alle Ergebnisse der Böhm-Titration werden durch eine entsprechende Blindmessung korrigiert.

*DRIFT-Spektroskopie* – *Ex situ* DRIFT-Spektroskopie wurde mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer mit einer Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$  unter Verwendung eines  $\text{N}_2$ -gespülten Praying-Mantis-Spiegelsystem für diffuse Reflexion (Harrick Scientific) in Kombination mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmiumtellurid-(MCT)-Detektor durchgeführt. Die Proben wurden nicht verarbeitet oder verdünnt, als Referenz diente KBr. Die abgebildeten Spektren wurden aus 300 Scans gemittelt, wobei in der Regel eine Apertur von 3,5 mm verwendet wurde. Spektren wurden in einem Bereich zwischen 4000 und  $600\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, Referenz und Probe wurden mit identischen Parametern aufgenommen.

*Elementaranalyse* – Elementaranalyse (C, H, N) wurde in einem Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH) Gerät mit  $\text{O}_2$  als Oxidationsmittel, He als Trägergas und einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Detektion und Quantifizierung der Reaktionsprodukte durchgeführt. Jede Probe wurde zweimal analysiert, wobei die Abweichung im Kohlenstoffgehalt in der Regel unter 1 % lag.

*Potentiometrische Titration* – Für die potentiometrische Titration von Kohlenstoffen wurden ca. 25 mg der zu untersuchenden Probe in 60 mL einer wässrigen 0,1 M  $\text{KNO}_3$  Lösung suspendiert. Die Suspension wurde in einem automatischen Titrator (T50, Mettler-Toledo) zunächst mit 0,1 M HCl auf pH 3 angesäuert, und anschließend mit 0,1 M KOH bis pH 11 titriert. Dazu wurden je 60  $\mu\text{l}$  KOH alle 1200 s dosiert, während über eine Fritte  $\text{N}_2$  durch die Suspension geblubbert wurde, um die Bildung von Carbonaten zu unterdrücken. Vor jeder Messung wurde die pH-Elektrode über eine Dreipunktkalibration kalibriert.



*Röntgenphotoelektronenspektroskopie* – Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde von M. Sc. Dina Zakgeym am Helmholtz Institut Erlangen-Nürnberg bzw. von Dipl. Ing. Karl Kopp am Eduard-Zintl-Institut der TU Darmstadt durchgeführt. Dabei kamen zum einen ein Quanterra II SXM (Physical Electronics) mit monochromatischer Al<sub>Kα</sub> Strahlung (1486,6 eV) XP-Spektrometer zum Einsatz, wobei die Anode bei 15 kV mit einem Spotdurchmesser von 200 μm betrieben wurde. Um hochauflösende Spektren der C1s- und O1s-Regionen zu erhalten, wurden die entsprechenden Bereiche mit 0,125 eV-Schritten bei einer Durchlassenergie von 140 eV abgetastet. Daneben wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie an einem SSX 100 ESCA Spektrometer (Surface Science Laboratories) betrieben, welches bei einer Leistung von 100 W ebenfalls mit Al<sub>Kα</sub> (1486,6 eV) Strahlung operierte. In diesem Fall wurden die C1s und O1s Regionenspektren mit einer Auflösung von 0,1 eV aufgenommen.

Die Energieachse wurde kalibriert, indem der C1s-Beitrag von sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff ("Graphit") auf 284,6 eV festgelegt wurde. Für die mathematische Kurvenanpassungen wurde eine Linearkombinationen von Gauß- und Lorentz-Funktionen verwendet ("Pseudo-Voigt"-Profile), und vor der Anpassung wurde eine Shirley-Hintergrundsubtraktion durchgeführt.

Das C1s Spektrum wurde gemäß KUNDU *et al.*<sup>[85]</sup> mit fünf Pseudo-Voigt-Profilen angepasst, wobei die Zuordnung von Peakmaximum und Spezies Tabelle 7 zu entnehmen ist. Für den Fit des C1s Spektrums wurde eine FWHM (*full width at half maximum*, Halbwertsbreite) zwischen 1,4 - 1,6 eV festgelegt. Der sogenannte *Shape*-Faktor (Gestalt-Faktor, Verhältnis Gauss/Lorentz des Pseudo-Voigt-Profiles) wurde für alle Funktionen konstant gehalten, wobei dieser in der Regel nahe 0,5 lag.

Das O1s Spektrum wurde über zwei verschiedene Modelle angepasst, entweder nach KUNDU *et al.*<sup>[85]</sup> oder nach LAHAYE *et al.*<sup>[93]</sup>. Das Modell von LAHAYE enthält zusätzlich zu Sauerstoff, der über Einfach- (C-O) bzw. Doppelbindungen (C=O) gebunden ist noch Sauerstoff in Carboxylgruppen als individuelle Spezies. Die Sauerstoffatome in Carboxylgruppen werden dabei aufgrund der möglichen Mesomerie als gleichwertig angesehen, wobei der Bindungscharakter zwischen dem von Einfach- und Doppelbindung angesiedelt ist. Alle Kohlenstoffproben, in denen die Konzentration von Carboxylgruppen von besonderer Relevanz ist, wurden mit dem Modell von LAHAYE angepasst. Für das Modell von KUNDU wurden Halbwertsbreiten (FWHM) von 1,8 - 2,0 eV festgelegt, der Shape-Faktor nahm für alle Funktionen einen identischen Wert an, dieser lag in der Regel nahe 0,5. Für das Modell von LAHAYE wurden Halbwertsbreiten (FWHM) von 1,4 - 1,8 eV festgelegt, der Shape-Faktor nahm ebenso für alle Funktionen einen identischen Wert an (nahe 0,5). Alle Anpassungen wurden mit Microsoft Excel 2016 mit Hilfe des Solver-Plugins und des Evolutionären Algorithmus durchgeführt.

Tabelle 7: Zuordnung von Oberflächenspezies zu den Peakmaxima die für den Fit von C1s bzw. O1s XP-Spektren verwendet wurden.

C1s nach KUNDU <i>et al.</i> <sup>[85]</sup>		O1s nach KUNDU <i>et al.</i> <sup>[85]</sup>		O1s nach LAHAYE <i>et al.</i> <sup>[93]</sup>	
Spezies	Maximum [eV]	Spezies	Maximum [eV]	Spezies	Maximum [eV]
C-C	284,6 ± 0,1	C=O	531,6 ± 0,2	C=O	531,3 ± 0,2
C-O	286,1 ± 0,1	C-O	533,2 ± 0,2	COOH	532,3 ± 0,2
C=O	287,5 ± 0,1	H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>	535,2 ± 0,2	C-O	533,5 ± 0,2
O-C=O	288,7 ± 0,1	–	–	H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>	535,2 ± 0,2
π→π*	290,5 ± 0,1	–	–	–	–

---

*Temperaturprogrammierte Desorption* – Temperaturprogrammierte Desorption wurde in einer STA 409 PC Luxx Thermowaage (NETZSCH GmbH), gekoppelt an ein Online-Massenspektrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH), durchgeführt. In einem Strom von  $30 \text{ mL min}^{-1}$  (STP) He wurden zunächst 50 mg einer Kohlenstoffprobe mit einer Heizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  auf  $100 \text{ °C}$  erhitzt, und für 2 h getrocknet. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von  $5 \text{ °C min}^{-1}$  von  $100 \text{ °C}$  auf  $1000 \text{ °C}$  erhitzt. Das Massenspektrometer wurde unter Verwendung von Kalibriergasen (2 vol-% CO in He, 2 vol-% CO<sub>2</sub> in He, 5 vol-% O<sub>2</sub> in He und 2 vol-% N<sub>2</sub> in He) kalibriert. H<sub>2</sub>O wurde kalibriert, indem eine definierte Menge O<sub>2</sub> (zuvor durch ein definiertes Gasgemisch kalibriert) mit H<sub>2</sub> an einem Totaloxidationskatalysator (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $350 \text{ °C}$ ) quantitativ zu H<sub>2</sub>O umgesetzt wurde. Tetrahydrofuran (THF) wurde kalibriert, indem es zunächst über einen zweistufigen Sättiger dem Massenspektrometer in He verdünnt und anschließend in einer Mischung mit O<sub>2</sub> über den Totaloxidationskatalysator zugeführt wurde, um die Menge an THF durch Quantifizierung des erzeugten CO<sub>2</sub> zu kalibrieren. THF musste kalibriert werden, da einige Kohlenstoffproben nicht vollständig getrocknet werden konnten, und desorbierendes THF die Messungen störte.

#### 4.4. Kinetische Untersuchungen der Katalysatoren in der Ethanol ODH

Alle kinetischen Messungen von mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol, die in dieser Arbeit diskutiert werden, wurden von M. Sc. Stefan Prosch durchgeführt und werden in dessen Arbeit detailliert diskutiert. Zum Nachvollziehen der hier im Rahmen der Ableitung von Strukturwirkbeziehungen präsentierten Ergebnisse, wird die Versuchsdurchführung knapp beschrieben.

Die katalytische Umsetzungen von Ethanol zu Acetaldehyd wurden in einer Durchflussapparatur<sup>[244]</sup> mit einem Quarz-U-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 4 mm durchgeführt, in dem der Katalysator ( $\sim 90 \text{ mg}$ ) zwischen zwei Glaswollestopfen fixiert ist. Dieser Reaktor wurde in einen Kupferheizblock eingebracht, der über Heizpatronen elektrisch beheizt wurde. Die Temperatur der Katalysatorschüttung wurde über ein Typ K Thermoelement erfasst. Die Reaktionstemperatur für die Ethanol ODH betrug  $330 \text{ °C}$ .

Gase wurden dem Reaktor über Massendurchflussregler zugeführt. Ethanol wurde dem Reaktor über ein zweistufiges Sättigerssystem zugeführt, in dem Helium über eine Fritte in eine temperierte Flüssigkeitssäule eingeleitet wird. Für die Experimente wurden typischerweise 4,3 vol-% EtOH, 10 vol-% O<sub>2</sub> bei  $20 \text{ mL min}^{-1}$  (STP) Gesamtvolumenstrom mit He als Inertgas verwendet wurden. Vor jedem Experiment wurde bei  $130 \text{ °C}$  die Eingangskonzentration aller Reaktanten und Produkte bestimmt.

Die Abgasanalytik wurde mittels Online-Massenspektrometrie (GAM 400, InProcess Instruments) durchgeführt. Das Quadrupol Massenspektrometer wurde zunächst mit Kalibriergasen (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> in Helium) kalibriert. Ethanol, Ethylacetat, und Acetaldehyd wurden in Helium zunächst direkt auf das Massenspektrometer geleitet, und anschließend im Gemisch mit O<sub>2</sub> über einen Totaloxidationskatalysator (Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $350 \text{ °C}$ ). Nach der Totaloxidation kann über die detektierte Menge CO<sub>2</sub> auf die Volumenkonzentration des Analyten geschlossen werden. Wasser wird über einen Wassererzeuger kalibriert (ebenfalls Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $350 \text{ °C}$ ) in den zunächst nur O<sub>2</sub> eingeleitet wird. Nach der Registrierung der O<sub>2</sub>-Konzentration wird H<sub>2</sub> zudosiert, so dass der O<sub>2</sub>-Strom komplett zu H<sub>2</sub>O umgesetzt wird.

*Umsatz und Selektivität* – Die Partialoxidation von Ethanol ist nicht volumenkonstant, daher wurden alle gemessenen Volumenkonzentrationen um einen Faktor  $F$  korrigiert (Gleichung (4)).

$$F = \frac{\dot{V}_{aus,gesamt}}{\dot{V}_{ein,gesamt}} = \frac{\varphi_{He,aus}}{\varphi_{He,ein}} \quad (4)$$

Da Helium als Inertgas in der Reaktion weder produziert noch verbraucht wird, kann das Verhältnis von Eingangskonzentration und Ausgangskonzentration als Korrekturfaktor zur Berechnung von Umsatz und Selektivität genutzt werden. Die Selektivität der einzelnen Komponenten wurde auf die Summe der Selektivitäten normiert (Gleichungen (5) und (6)).

$$X_{EtOH} = 1 - \frac{\varphi_{EtOH,aus}}{\varphi_{EtOH,ein}} \cdot F \quad (5)$$

$$S_i = \frac{\varphi_{i,aus} \cdot F - \varphi_{i,ein}}{\varphi_{EtOH,ein} - \varphi_{EtOH,aus} \cdot F} \cdot \frac{v_{EtOH}}{v_i} \quad (6)$$

#### 4.5. Kinetische Untersuchungen der Katalysatoren in der Methanol ODH

Alle kinetischen Messungen von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen in der oxidativen Dehydrierung von Methanol wurden in Shenyang, Volksrepublik China am *Shenyang National Laboratory for Material Science* durchgeführt.

Die katalytische Umsetzung von Methanol wurde in einer Durchflussapparatur mit einem Quarzrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 8 mm durchgeführt, in dem der Katalysator ( $\sim 100$  mg) zwischen zwei Glaswollestopfen fixiert war. Dieser Reaktor wurde in einen elektrischen Ofen eingebracht, die Ofeninnentemperatur wurde über Typ K Thermoelemente erfasst. Die Reaktionstemperatur betrug  $250^\circ\text{C}$ . Der Gesamtvolumenstrom der Experimente betrug  $10 \text{ mL min}^{-1}$  (STP), wobei 8 vol-%  $\text{O}_2$  und 1 % MeOH in Helium als Inertgas zudosiert wurden. Die Dosierung von Sauerstoff und Helium erfolgte über Massendurchflussregler, während MeOH mittels einer Spritzenpumpe (Cole Parmer Instrument Company, 78-9100C) in einen von Helium durchströmten Verdampfer gefördert wurde. Die Konzentrationen der Produkte und Restreaktanten wurden mit einem Online-Gaschromatographen (SP-2100A, Beijing Ruili) ermittelt. Der Gaschromatograph war sowohl mit FID (*flame ionization detector*, Flammenionisationsdetektor) als auch mit TCD (*thermal conductivity detector*, Thermischer Leitfähigkeitsdetektor) ausgestattet. Eine polare Kapillarsäule vom Typ DB-FFAP war mit dem FID zur Trennung und Quantifizierung von Methanol, Dimethoxymethan (DMM), Dimethylether (DME) gekoppelt, und eine polare Füllkörpersäule vom Typ Porapak-Q war mit dem TCD zur Trennung und Quantifizierung von  $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  bzw. Formaldehyd (FA) ausgestattet.

In diesem Fall wurden Umsatz und Selektivität über die Kohlenstoffbilanz nach folgenden Formeln berechnet (Gleichungen (7) und (8)):

$$X_{MeOH} = \frac{\dot{n}_{MeOH,aus}}{\dot{n}_{MeOH,aus} + 2 \dot{n}_{DME,aus} + 3 \dot{n}_{DMM,aus} + \dot{n}_{FA,aus} + \dot{n}_{CO,aus} + \dot{n}_{CO_2,aus}} \quad (7)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{MeOH,aus} + 2\dot{n}_{DME,aus} + 3\dot{n}_{DMM,aus} + \dot{n}_{FA,aus} + \dot{n}_{CO,aus} + \dot{n}_{CO_2,aus} - \dot{n}_{MeOH,aus}} \cdot \frac{v_i}{v_{MeOH}} \quad (8)$$

#### 4.6. Experimente zur Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffkatalysatoren mittels *in situ* DRIFTS

Zur Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen unter Reaktionsbedingungen wurde ein Bruker Vertex 70 Spektrometer verwendet. Für die DRIFTS Experimente war dieses in einem zusätzlichen Probenraum mit einem Praying-Mantis-Spiegelsystem (Harrick Scientific) ausgestattet, sowie mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT (Quecksilber-Cadmium-Tellurid)-Detektor. Um atmosphärische Einflüsse zu minimieren, wurde das gesamte Spektrometer mit  $200 \text{ L h}^{-1} \text{ N}_2$  gespült, das Probenkompartiment wurde zusätzlich mit etwa  $1 \text{ L min}^{-1} \text{ N}_2$  gespült. Im Praying Mantis Spiegelsystem wird über Spiegel der Infrarotstrahl über einen Parabolspiegel auf die Oberfläche einer festen, pulverförmigen Probe fokussiert. Ein Teil der diffus gestreuten Strahlung wird schließlich über einen zweiten Parabolspiegel gesammelt, fokussiert und weiter zum Detektor geleitet. Im Fokus des Praying Mantis Systems ist eine Messzelle platziert. Kernstück der Messzelle ist ein beheizbarer Probenträger, auf dem die Probe in einem elektrisch drehbaren Probenhalter im Fokus des Praying-Mantis-System platziert wird. Im Probenhalter können eine Probe und eine Referenz platziert werden, die wahlweise auch bei geschlossener Messzelle elektrisch in den Strahlengang gedreht werden können. Die Gasführung leitet das Reaktionsgasgemisch in den Innenraum der Messzelle; der Gasauslass ist so gestaltet, dass das Reaktionsgas die Probe durchströmen muss, um die Messzelle zu verlassen. Die Messzelle kann mit einer gasdichten Haube abgeschlossen werden, die über Zinkselenidfenster das Ein- bzw. Austreten der IR-Strahlung erlaubt. Die Haube besitzt einen Doppelmantel, um Spiegelsystem und ZnSe-Fenster durch aktive Kühlung vor hohen Reaktionstemperaturen zu Schützen.<sup>[245]</sup> Im Messbetrieb wurde die Haube über den Doppelmantel mittels eines Thermostaten auf  $150^\circ\text{C}$  gekühlt (Abbildung 23).

Die Proben temperatur ist eine Funktion der Temperatur des Probenträgers und der Temperatur des gekühlten Doppelmantels. Dementsprechend muss vor den eigentlichen Versuchen eine Kalibriergerade für die Proben temperatur erstellt werden (Abbildung 99 im Anhang).

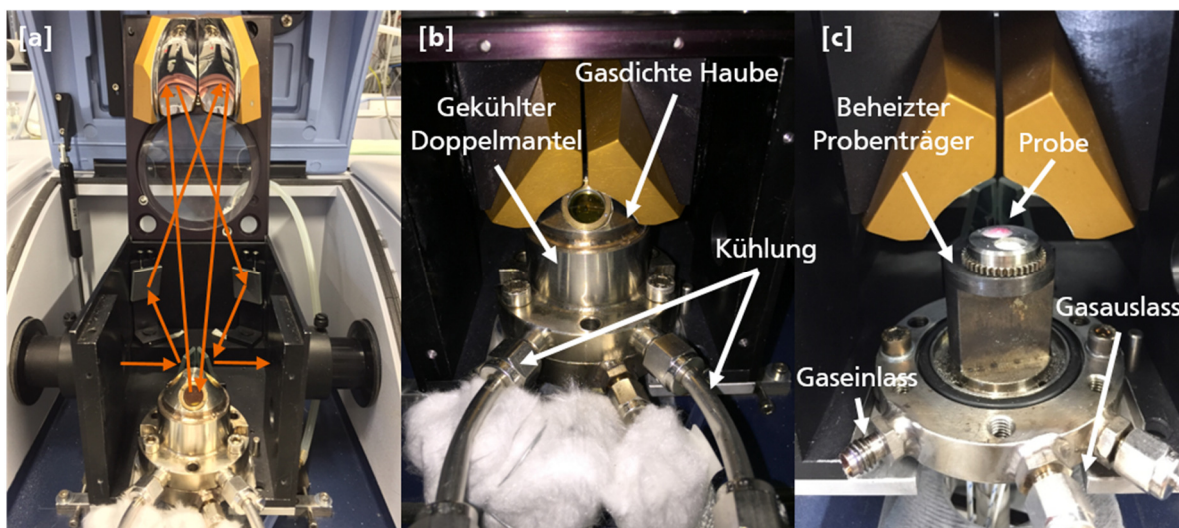


Abbildung 23: [a] (Geöffnetes) Praying Mantis Spiegelsystem mit eingebauter Messzelle und angedeutetem Strahlengang. [b] Messzelle mit gasdichter Haube in geschlossenem Praying-Mantis-Spiegelsystem. [c] Messzelle im geschlossenen Praying-Mantis-System ohne Haube; Gasein- und auslass sind entfernt.

Die Gasdosierung zur DRIFTS Zelle wird im Fall von Helium und Sauerstoff über Massendurchflussregler realisiert. Zur Dosierung von Flüssigkeiten wird ein zweistufiges Sättigersystem verwendet, in dem Helium über eine Fritte durch eine Flüssigkeitssäule von Methanol oder Wasser geleitet wird. Über Kryostaten wird die Temperatur der Sättiger kontrolliert. Über die Antoine-Gleichung kann in Abhängigkeit von Heliumvolumenstrom, Sättigertemperatur und Dampfdruckkurve der zu fördernden Flüssigkeit der Volumenanteil im Reaktionsgasgemisch eingestellt werden (Abbildung 24).

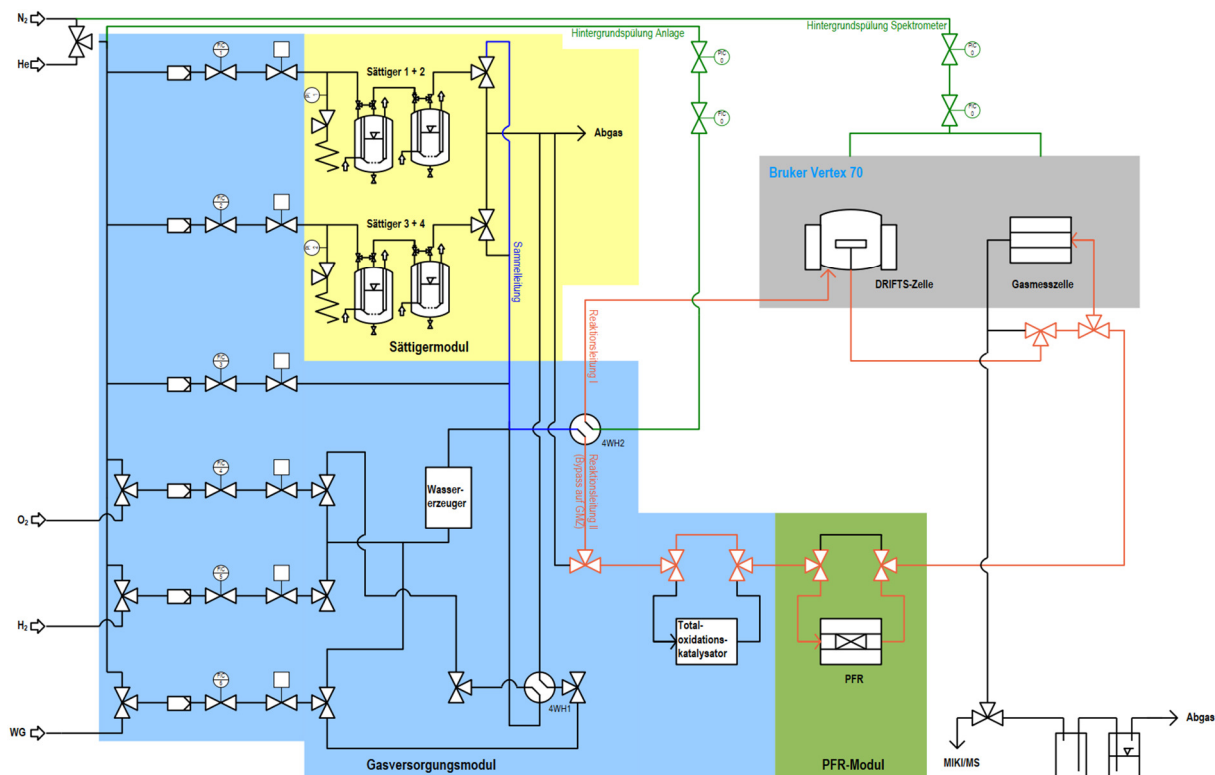


Abbildung 24: Fließbild der DRIFTS-Apparatur.



---

*Durchführung von in situ DRIFTS-Experimenten* – Für die *in situ* Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen wurden ausschließlich Differenzspektren genutzt. Dazu wurde die entsprechende Probe in die Messzelle eingebaut, und unter einem Heliumstrom auf 80 °C (Temperatur des Probenhalters, ohne „Kühlung“) geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird mit der Dosierung der Flüssigkeiten in der für das Experiment vorgesehen Menge begonnen. Nach einer Einlaufzeit des Sättigersystems von 7 h, wurde die Messzelle nach dem Starten der Kühlung (150 °C) auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt und ein Referenzspektrum der Probe aufgenommen. Im Anschluss wurde gleichzeitig die Dosierung von Sauerstoff und die Spektrenaufnahme gestartet. Für Oxidationen wurden 6 vol-% O<sub>2</sub> in Helium und 1,5 vol-% H<sub>2</sub>O bzw. 1,5 vol-% MeOH genutzt. Experimente ohne Sauerstoff wurden entweder komplett in Helium oder mit 1,5 vol-% H<sub>2</sub>O bzw. 1,5 vol-% MeOH in Helium durchgeführt. Der Gesamtvolumenstrom betrug immer 50 mL min<sup>-1</sup> (STP). Für die Oxidationsexperimente wurden 50 Spektren mit jeweils 1200 s Abstand aufgenommen, woraus sich eine Gesamtzeit der Experimente von 1000 min bzw. 16,7 h ergibt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 1 cm<sup>-1</sup> bei einer Apertur von 3,5 mm in einem Bereich von 600 - 4000 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Für die Aufnahme eines Spektrums wurden in der Regel 300 Scans gemittelt. Für Experimente ohne Sauerstoff wurden 32 Spektren mit einem Abstand von je 1800 s aufgenommen, gemittelt aus je 500 Scans. Proben- und Referenzspektren werden immer unter Verwendung identischer Parameter aufgenommen. Alle Spektren wurden als Differenzspektren aufgenommen, wobei die Probe unter Inertgas bei Reaktionstemperatur als Referenz diente. Alle Spektren wurden mit der Software Opus von Bruker aufgenommen.

*Spektrenauswertung* – In Wasserfalldiagrammen und Kontourplots dargestellte Spektren wurden einer 1-Punkt Basislinienkorrektur unterzogen, da sich die Basislinie während der Messung durch das langsame Erwärmen des MCT-Detektors verschiebt. Für die Basislinienkorrektur wurde die Absorption im Spektralbereich zwischen 2025 cm<sup>-1</sup> und 1975 cm<sup>-1</sup> gemittelt und vom Spektrum abgezogen. Neben der Basislinienkorrektur wurden die Spektren über 9 Punkte nach der Methode des gleitenden Durchschnitts geglättet. Für die mathematische Auswertung der Carbonylbande wurden die Rohdaten als Ausgangspunkt genutzt. In diesem Fall wurde eine 2-Punkt Basislinienkorrektur vorgenommen, in dem die Spektralbereiche zwischen 1700 cm<sup>-1</sup> und 1690 cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 1885 cm<sup>-1</sup> und 1875 cm<sup>-1</sup> gemittelt und als Stützstellen für eine lineare Regression genutzt wurden (Abbildung 25). Die ermittelte Funktion wurde anschließend als Basislinie für die Carbonylbande zwischen 1700 cm<sup>-1</sup> und 1875 cm<sup>-1</sup> vom Spektrum abgezogen. Anschließend wurde die Carbonylbande mit fünf Gaussprofilen nach der Prozedur der Minimierung der Fehlerquadrate *gefittet* (angepasst). Dazu wurde das Solver-Plugin von Microsoft Excel 2016 verwendet, wobei der Evolutionäre Algorithmus verwendet wurde. Tabelle 8 fasst die Grenzen der Anpassungsparameter für die einzelnen Gaussprofile zusammen, wobei sich die genutzten Maxima der einzelnen Beiträge aus den Versuchen zur gezielten Funktionalisierung von Kohlenstoffen mit Oberflächenoxiden ergeben. Die Integrale der angepassten Gaussfunktionen wurden anschließend genutzt um die relative Konzentration einzelner Oberflächengruppen zu verfolgen.



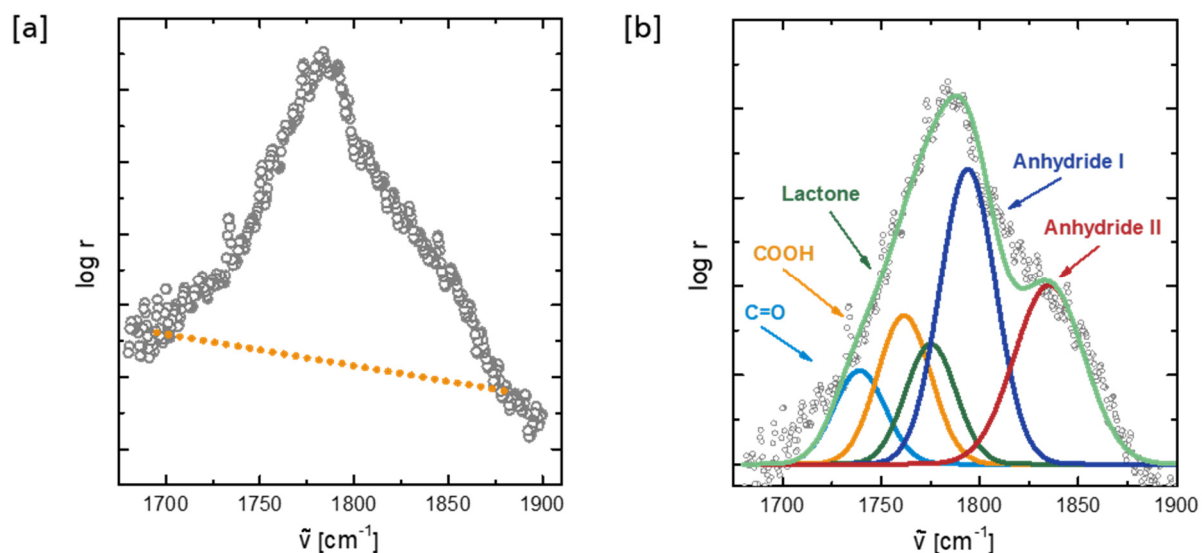


Abbildung 25: [a] Basislinienkorrektur der Rohdaten der Carbonylbande. [b] Kurvenanpassung der basislinienkorrigierten Rohdaten mit 5 Gaussprofilen.

Tabelle 8: Fitparameter für die Anpassung der Carbonylbande in DRIFT Differenzspektren.

Gaussprofil	Maximum [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Halbwertsbreite [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	1739 – 1746	35 – 40
2	1760 – 1762	35 – 40
3	1773 – 1776	35 – 40
4	1790 – 1795	35 – 40
5	1835 – 1850	35 – 50



---

## 5. Synthese von mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen auf Polymerbasis für die oxidative Dehydrierung von Ethanol

---

### 5.1. Strategie zur Entwicklung einer neuen Syntheseroute

In den umfangreichen Arbeiten zur oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol an Nanokohlenstoffen konnten drei wesentliche Strukturmerkmale identifiziert werden, die elementar für das Design eines Kohlenstoffmaterials für die Anwendung als Katalysator in ODH Reaktionen sind. Diese Schlüsseleigenschaften sind zum einen eine überwiegende  $sp^2$  Hybridisierung und eine hohe Kristallinität des Kohlenstoffmaterials, die für die notwendige Oxidationsstabilität des Katalysators unter Reaktionsbedingungen verantwortlich sind. Zum anderen ist die Präsenz von Defekten in kristallinen, graphitischen Domänen essentiell, da diese als Ankerpunkte für Sauerstoffoberflächengruppen dienen, welche wiederum die katalytisch aktiven Zentren von oxidativen Dehydrierungen darstellen. Darüber hinaus müssen diese defektreichen, graphitischen Strukturen zugänglich für die Reaktanden sein, was eine geeignete Porenarchitektur für möglichst widerstandslosen Stofftransport erfordert. Für einen technisch einfach handhabbaren Katalysator, der die mit geringen Partikelgrößen assoziierten Nachteile von Kohlenstoffnanomaterialien umgeht, muss zudem die Partikelgröße mindestens im Mikro- bis Millimetermaßstab liegen.

Zu Beginn der Arbeit wurde eine Synthesestrategie entwickelt, mit dem Ziel Kohlenstoffmaterialien herzustellen, wobei diese Eigenschaften kombiniert und in ausreichender Weise variiert werden können. Die theoretischen Überlegungen zur Entwicklung der Synthesestrategie werden zuerst dargelegt, bevor die entsprechenden Experimente und Charakterisierung entlang der mehrstufigen Syntheseroute vorgestellt werden.

Das Kernkonzept beruht auf dem Züchten nanoskaliger Graphitkristallite innerhalb der Kohlenstoffmatrix eines „makroskopischen“ Kohlenstoffpartikels durch katalytische Graphitisierung während der Pyrolyse eines Polymerpräkursors. Als Folge dieses Ansatzes findet die Kohlenstoffkristallisation nur in Bereichen statt, die mit dem Graphitisierungskatalysator in Kontakt kommen, woraus ein hybrides Kohlenstoffmaterial resultiert, welches aus amorphen und graphitischen Domänen besteht. Um die defektreichen, nanoskaligen Graphitkristallite für die Reaktanden während der ODH zugänglich zu machen, werden die amorphen Domänen des Hybridmaterials in einem letzten Syntheseschritt selektiv durch Oxidation entfernt.

Der Schlüsselschritt Synthesestrategie ist die Erzeugung des graphitischen/amorphen Hybridkohlenstoffes, der sich durch eine heterogene Mikrostruktur auszeichnet. Voraussetzung zur Synthese eines solchen Materials ist die Präsenz von fein dispergierten Partikeln eines Graphitisierungskatalysators (z. B. Ni, Fe, Co), die wiederum durch eine homogene Verteilung der entsprechenden Metallionen auf dem Polymerpräkursor erreicht werden kann. Eine atomare Verteilung von Ionen kann durch die Verwendung eines Kohlenstoffvorläufers mit Ionenaustauscheigenschaften realisiert werden, was die erste Voraussetzung für das Design des Polymerpräkursors darstellt. Darüber hinaus sollen „makroskopische“ Kohlenstoffpulver synthetisiert werden, was in Konsequenz die Anforderung einer guten Zugänglichkeit des durch Pyrolyse entstehen Kohlenstoffes ergibt. Aus diesem Grund soll der Polymerpräkursor in Anwesenheit eines geeigneten Templats synthetisiert werden, um eine Mesoporosität des Kohlenstoffmaterials nach der Pyrolyse zu induzieren (Abbildung 26).

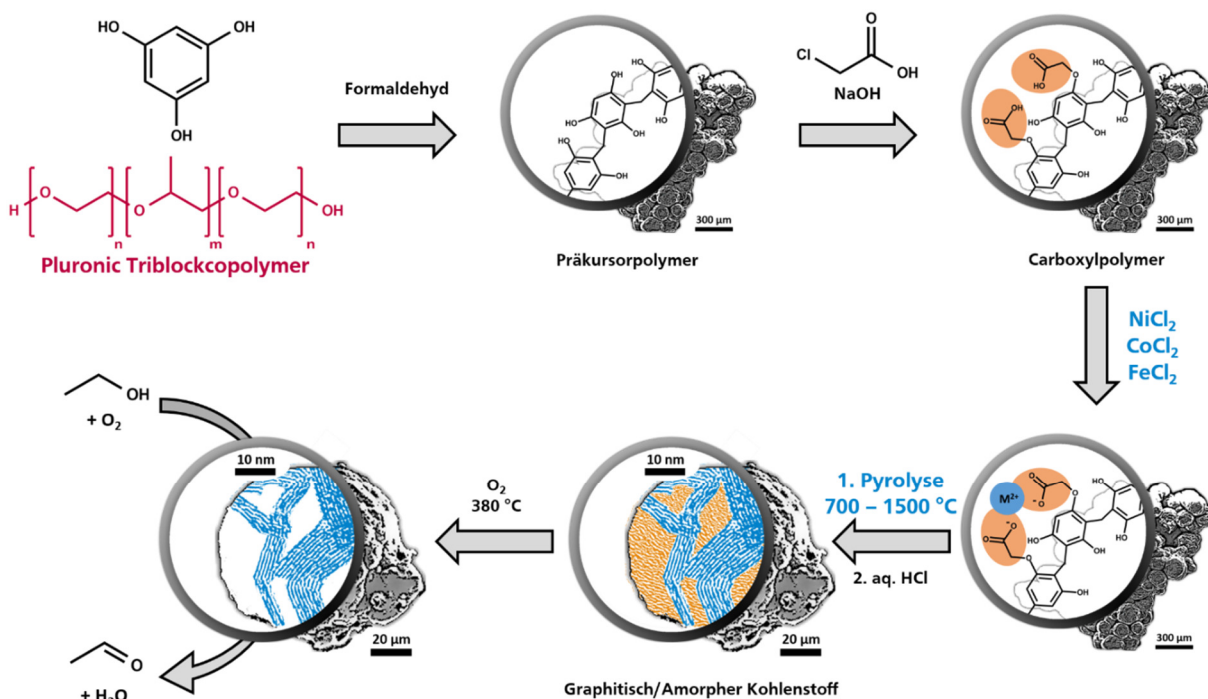


Abbildung 26: Synthese von mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen durch Kombination eines Weich-Templat Verfahrens mit katalytischer Graphitisierung.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wird Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzol) in Anwesenheit eines Triblockcopolymers als Weich-Templat in Lösung mit Formaldehyd kondensiert, um einerseits die Morphologie, und andererseits eine mesoporöse Textur des späteren Kohlenstoffes festzulegen. Durch Umsetzung mit Chloroessigsäure wird das Präkursorpolymer mit Carboxylgruppen modifiziert, die an der Polymeroberfläche verankert sind. Diese Carboxylgruppen dienen anschließend für das Beladen des Polymerpräkursors mit den Graphitisierungskatalysatoren Ni, Co und Fe über einen Ionenaustausch, woraus eine homogene, atomare Verteilung der Metallkationen auf der Polymeroberfläche resultiert. Die Pyrolyse des beladenen Polymers verläuft zunächst über eine Karbonisierung der Polymermatrix, und gleichzeitig zu einer karbothermische Reduktion der Metallionen zu hoch dispergierten Partikeln der Graphitisierungskatalysatoren. Bei erhöhten Temperaturen ( $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ist davon auszugehen, dass diese Metallpartikel schließlich durch die Kohlenstoffmatrix migrieren, und umgebende Domänen graphitisieren, indem sie zunächst metastabile Metallkarbide bilden, die sich anschließend unter Bildung von graphitischem Kohlenstoff zersetzen. Auf diese Weise entsteht ein Hybridmaterial mit Heterogenität auf der Nanoskala: Domänen, die nicht mit dem Graphitisierungskatalysator in Kontakt kommen, weisen eine amorphe/turbostratische Mikrostruktur auf, während Domänen, die mit dem Graphitisierungskatalysator in Kontakt kommen, hochkristallin sind. Ränder und Defekte von Graphitkristalliten, die mit dieser Strategie gezüchtet werden, sind zunächst in einer Matrix aus amorphem/turbostratischem Kohlenstoff eingeschlossen. Unterschiedliche Oxidationsstabilitäten von graphitischem und amorphem Kohlenstoff könnten anschließend genutzt werden, um durch selektive Oxidation amorpher Domänen Zugang zu diesen Schlüsselstrukturen zu schaffen.

Als wichtigste Parameter zur Einstellung der Eigenschaften der Kohlenstoffkatalysatoren wird im Folgenden unter anderem eine Variation des Weich-Templats, des Graphitisierungskatalysators und der Pyrolysetemperatur durchgeführt. Dabei liegt der Fokus auf den Eigenschaften des hybriden graphitisch/amorphen Kohlenstoffes. Weiterhin wird die

Entfernung der amorphen Kohlenstoffmatrix durch Oxidation knapp beleuchtet, und anschließend Anwendung ausgewählter Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol anhand von kinetischen Messungen diskutiert.

## 5.2. 1,3,5-Trihydroxybenzol basierte Polymersysteme als Kohlenstoffpräkursor

Die Polymerisation von Phloroglucinol mit Formaldehyd in Anwesenheit von Triblockcopolymeren wird in einer Lösung von Ethanol durchgeführt. Ethanol ist zunächst in der Lage alle Monomeren Komponenten des Reaktionsgemisches zu lösen. Durch die Zugabe einer überstöchiometrischen Menge Formaldehyd (Phloroglucinol:Formaldehyd 2:3 (mol:mol)) fällt das resultierende Kondensationsprodukt jedoch ab einem gewissen Polymerisations-/Quervernetzungsgrad als Polymerpartikel aus (Abbildung 27).

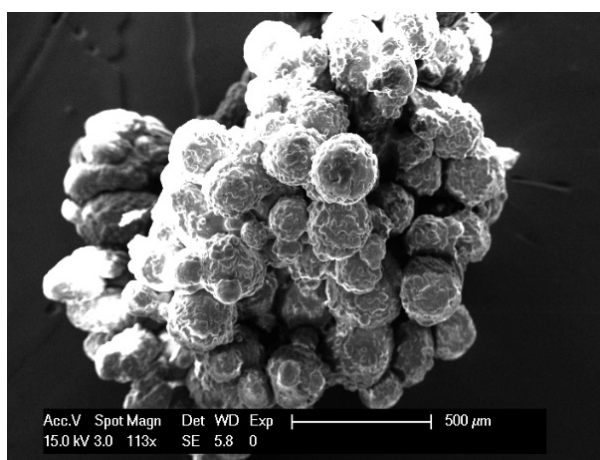


Abbildung 27: REM-Aufnahme eines Aggregats des Präkursorpolymers, synthetisiert aus Phloroglucinol und Formaldehyd in Anwesenheit von Pluronic F127.

Die ausgefällten Polymerpartikel besitzen eine sphärische Geometrie, wobei der Durchmesser im Bereich von  $250\text{ }\mu\text{m}$  liegt. Die molekulare Zusammensetzung und der Einschluss des Weich-Templats in die Partikel des Präkursorpolymers lässt sich aufgrund des hohen Quervernetzungsgrades zunächst nur indirekt nachweisen. Einen ersten Hinweis liefert jedoch bereits die Ausbeute der Polymerpartikel: Die Masse des erhaltenen Polymers übersteigt die Summe der eingesetzten Massen von Formaldehyd und Phloroglucinol um 52 % (ohne den Verlust von Wasser als Koppelprodukt der Kondensation zu berücksichtigen). Genauere Informationen bezüglich der Zusammensetzung des Präkursorpolymers können aus der Elementaranalyse des Polymers und denen der Konstituenten gewonnen werden. Dazu wird ein Gleichungssystem aufgestellt, in dem die Elementarzusammensetzung C, H und O des Präkursorpolymers als Funktion des Massenanteils der Konstituenten Phloroglucinol, Formaldehyd und Pluronic F127 ausgedrückt wird (Tabelle 9, Gleichungen (9) - (12) im Anhang). Die Lösung dieses Gleichungssystems ergibt eine molekulare Zusammensetzung des Präkursorpolymers von 43,2 Gew.-% Phloroglucinol, 3,5 Gew.-% Formaldehyd und 53,3 Gew.-% Pluronic F127. Da die Zersetzungstemperatur von Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) Triblockcopolymeren literaturbekannt ist ( $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[207]</sup> kann der Massenanteil des im Präkursorpolymer enthaltenen Weich-Templats auch über Thermogravimetrie untersucht werden, wobei ein Gewichtsverlust von etwa 40 Gew.-% im entsprechenden Temperaturbereich beobachtet werden kann (Abbildung 28a). Der thermogravimetrischen Analyse kann auch das Pyrolyseverhalten des Präkursorpolymers entnommen werden, wobei nach dem Verlust des Weich-Templats bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein weiterer

Gewichtsverlust von ca. 15 Gew.-% bis 800 °C beobachtet werden kann. Die Temperaturerhöhung von 800 auch 1000 °C führt zu keinem weiteren Gewichtsverlust, sodass bei 1000 °C eine Kohlenstoffausbeute von etwa 35 Gew.-% erzielt werden kann.

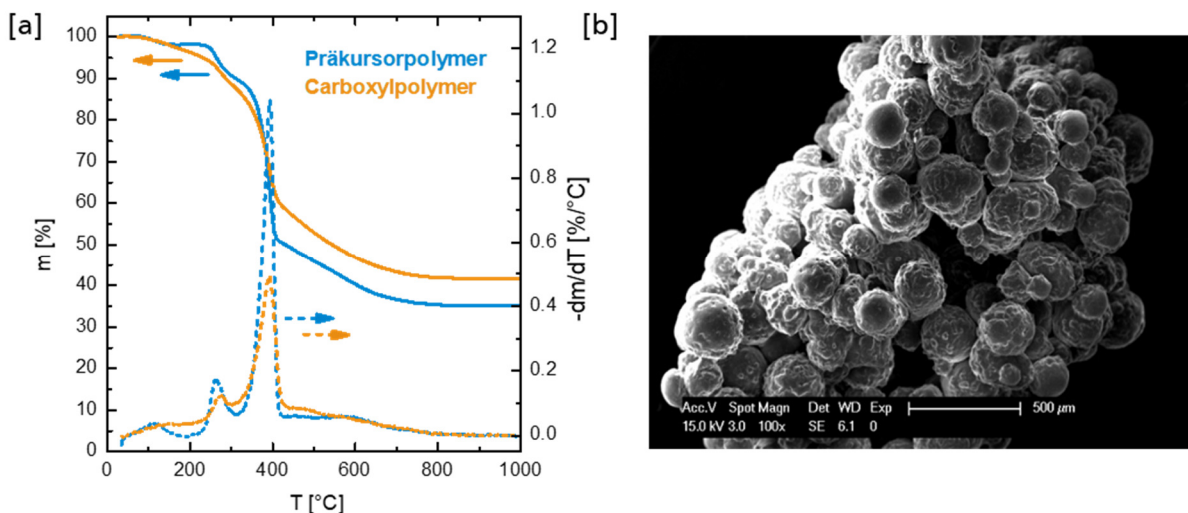


Abbildung 28: [a] Thermogravimetrische Analyse von Präkursorpolymer und Carboxylpolymer in Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 5 °C min<sup>-1</sup>. [b] REM-Aufnahme eines Aggregats des Carboxylpolymers.

Die folgende Umsetzung von Oberflächenhydroxylgruppen mit Chloressigsäure hat keine erkennbaren Auswirkungen auf die Morphologie der Polymerpartikel (Abbildung 28b). Die thermogravimetrische Analyse des Carboxylpolymers zeigt jedoch einen Rückgang des Massenanteils des Weich-Templates, wobei der Gewichtsverlust des Carboxylpolymers zwischen 300 und 400 °C lediglich ca. 30 Gew.-% (gegenüber 40 Gew.-% im Falle des Präkursorpolymers) beträgt. Dieser Verlust an Triblockcopolymer ist auf die lange Reaktionsdauer der Umsetzung des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure zurückzuführen (24 h) und auf die Nutzung polarer Lösungsmittel (H<sub>2</sub>O/EtOH 1:2 vol:vol). Das polare Lösungsmittelgemisch löst vermutlich zumindest oberflächlich eingeschlossene Domänen des über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Weich-Templats aus dem Präkursorpolymer heraus. Das komplette Herauslösen des Weich-Templats dagegen ist wahrscheinlich aufgrund der hohen Verflechtung tiefliegender Triblockcopolymerdomänen mit dem quervernetzten Phloroglucinol/Formaldehyd-Polymer nicht möglich. Aufgrund dieses Verlusts an Weich-Templat zeigt das Carboxylpolymer mit 42 Gew.-% eine im Vergleich zum Präkursorpolymer höhere Kohlenstoffausbeute bei 1000 °C.

Der Reaktionserfolg der Umsetzung von phenolischen Oberflächenhydroxylgruppen des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure kann durch potentiometrische Titration und DRIFT-Spektroskopie überprüft werden (Abbildung 29a). Im Rahmen der potentiometrischen Titration zeigt das Carboxylpolymer eine gegenüber dem Präkursorpolymer deutlich erhöhte Ionenaustauschkapazität von 2,44 mmol g<sup>-1</sup> (berechnet aus der Lage des zweiten Äquivalenzpunktes, abzüglich der Blindkapazität), wobei die Ionenaustauschkapazität des Präkursorpolymers (0,89 mmol g<sup>-1</sup>) identisch mit der Blindkapazität des Systems ist, die sich aus Verdünnungseffekten ergibt. Die erste Ableitung der Titrationskurve des Carboxylpolymers zeigt zwei Äquivalenzpunkte, bei pH 5,99 sowie bei pH 8,15. Die Präsenz zweier acider Oberflächengruppen mit unterschiedlichen pK<sub>S</sub>-Werten ist vermutlich auf Nachbargruppeneffekte zurückzuführen: Wird eine Phloroglucinoleinheit an zwei Hydroxylgruppen mit Chloressigsäure verethert, führt die Deprotonierung der ersten Carboxylgruppe aufgrund der energetisch ungünstigen Ladungsakkumulation zu einem höheren pK<sub>S</sub>-Wert für die Deprotonierung der benachbarten Säurefunktion.



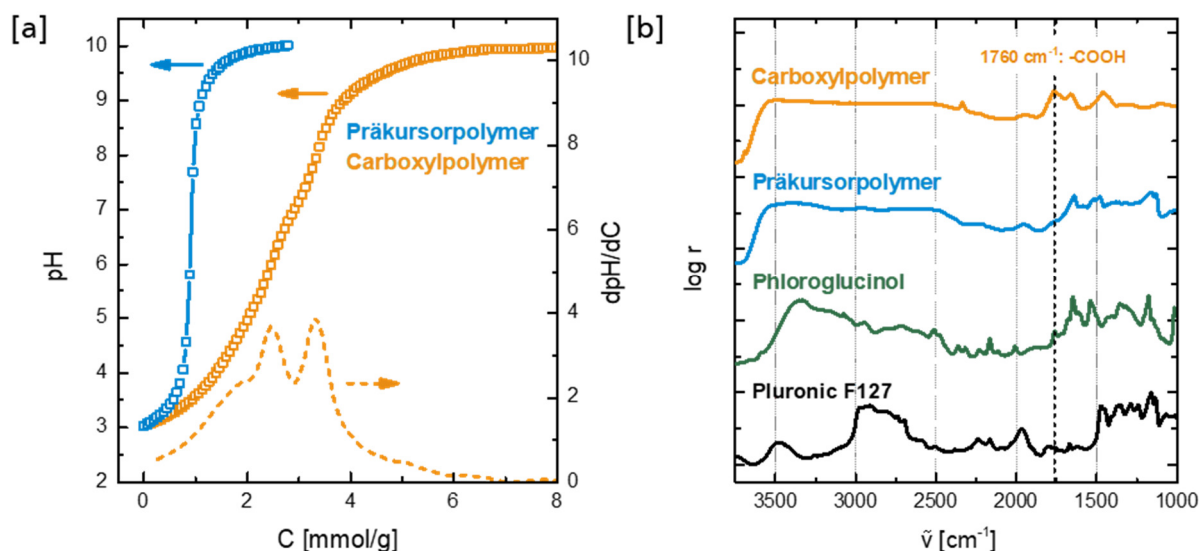


Abbildung 29: [a] Potentiometrische Titration des Präkursorpolymers sowie des mit Chloressigsäure funktionalisierten Carboxylpolymers mit KOH in 0,1 M wässriger  $\text{KNO}_3$  Lösung. [b] DRIFT-Spektren der Hauptbestandteile Pluronic F127 und Phloroglucinol sowie des Präkursorpolymers und des Carboxylpolymers.

DRIFT-Spektroskopie kann die erfolgreiche Einführung von Carboxylgruppen bestätigen: Das Carboxylpolymer weist eine deutliche Bande bei  $1760 \text{ cm}^{-1}$  auf, die weder im Spektrum des Präkursorpolymers noch in den Spektren der Konstituenten beobachtet werden kann. Diese Bande kann als Carbonyl-Valenzschwingung von Carbonsäuregruppen interpretiert werden, die isoliert auf der Festkörperoberfläche (nicht als Dimer) vorliegen (Abbildung 29b).<sup>[246]</sup>

Um die Ionenaustauscheigenschaften der auf die Polymeroberfläche eingebrachten Carboxylgruppen zu untersuchen, wird das Carboxylpolymer zunächst mit Natriumkationen beladen, und anschließend unter verschiedenen Bedingungen Ionenaustausche gegen  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  durchgeführt. Da die Übergangsmetallkationen Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektrum besitzen, kann der Ionenaustausch über UV/VIS Spektroskopie verfolgt werden (für  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ist dies nicht der Fall, dementsprechend wird der Ionenaustausch mit Eisen hier nicht betrachtet). Bei allen Versuchen wird dabei die Annahme getroffen, dass eine Abnahme der Übergangsmetallkonzentration in Lösung ausschließlich durch Adsorption der Nickel- bzw. Cobaltkationen auf der Polymeroberfläche verursacht wird.

Zunächst wird die Zeitabhängigkeit der Aufnahme von Cobalt und Nickel durch das  $\text{Na}^+$ -beladene Carboxylpolymer untersucht (Abbildung 30a). Die absolute Stoffmenge der eingesetzten Nickel- bzw. Cobaltionen lag bei diesem Experiment im leichten Überschuss gegenüber den theoretisch vorhandenen Adsorptionsplätzen (50 mol-% der durch Titration bestimmten Carboxylgruppen pro Masseneinheit Polymer), sodass bei Adsorption aller Metallkationen in Lösung ein Neutralisationsgrad von etwa 1,2 erreicht worden wäre. Die maximal mögliche Beladung wird sowohl für Nickel als auch für Cobalt innerhalb von 10 Minuten erreicht - die Zeitauflösung des Experiments limitiert hier eine genauere Angabe. Die schnelle Gleichgewichtseinstellung ist beim Ionenaustausch von zweiwertigen Übergangsmetallkationen gegen einwertige Alkalimetallkationen im Rahmen der Erwartungen, da im Allgemeinen die Affinität von Kationenaustauschern mit der Ladung des betrachteten Kations zunimmt.<sup>[247]</sup> Zudem wird durch die Funktionalisierung des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure aller Wahrscheinlichkeit nach lediglich die externe Oberfläche (das Templat wird erst durch Pyrolyse entfernt) mit Carboxylgruppen dekoriert, sodass Diffusionslimitationen wenig wahrscheinlich sind. Auch die Benetzbarkeit der mit phenolischen Hydroxylgruppen bzw. Carboxylgruppen besetzten polaren Polymeroberfläche durch den

wässrigen Elektrolyten sollte für die Kinetik des Ionenaustausches im betrachteten Zeitrahmen keine Rolle spielen.

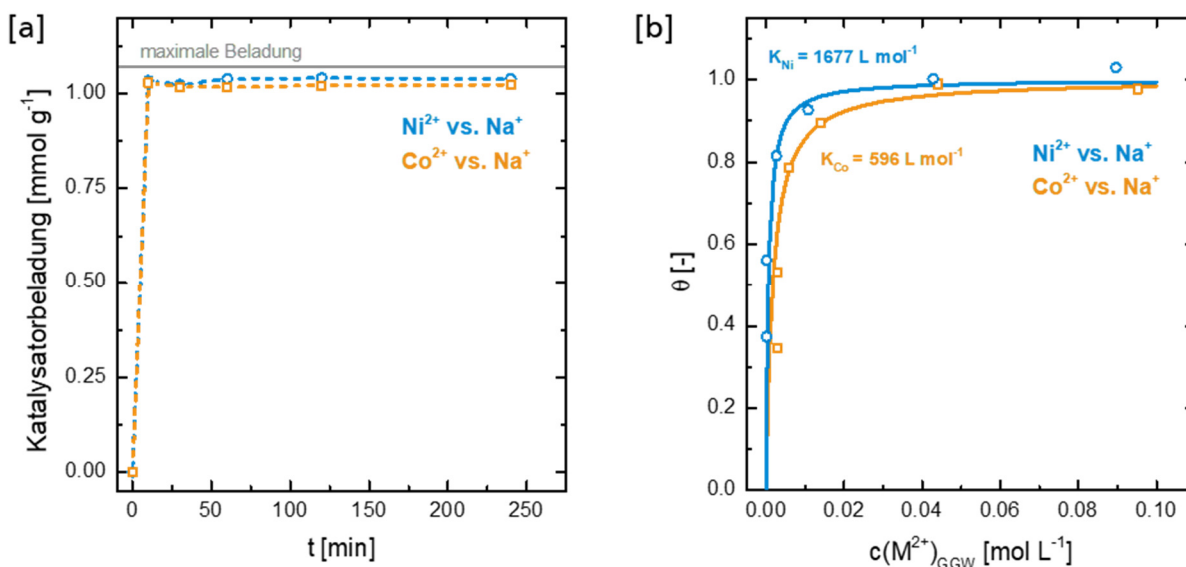


Abbildung 30: Untersuchung der Ionenaustauscheigenschaften des Na<sup>+</sup>-beladenen Carboxylpolymers. [a] Zeitliche Abhängigkeit der Übergangsmetallbeladung durch Ionenaustausch in 0,12 M wässrigen Lösungen von NiCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub>. Die durchbrochene Linie zwischen den Datenpunkten stellt eine Trendlinie dar. [b] Abhängigkeit des Bedeckungsgrades bzw. des Neutralisationsgrades von Carboxylgruppen auf der Polymeroberfläche mit Ni<sup>2+</sup> bzw. Co<sup>2+</sup> von der Gleichgewichtskonzentration der Metallkationen in Lösung. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung einer Langmuir-Isotermie (Formel 13, Anhang) an die Daten dar.

Die Auftragung des Bedeckungsgrades gegen die Gleichgewichtskonzentration (nach einer 2-stündigen Equilibrierung) der Übergangsmetallkationen unterstreicht die hohe Affinität des Na<sup>+</sup>-beladenen Carboxylpolymers gegenüber Nickel- und Cobaltkationen weiter (Abbildung 30b). Sowohl für Ni<sup>2+</sup> als auch für Co<sup>2+</sup> wird ein Bedeckungsgrad von 0,9 bereits bei einer Gleichgewichtskonzentration der Übergangsmetallkationen in Lösung von ca. 0,01 mol L<sup>-1</sup> erreicht. Durch die Anpassung der experimentellen Daten mittels einer Langmuir-Isotermie (Formel 13 im Anhang) können Langmuir-Sorptionskonstanten für Ni<sup>2+</sup> von 1677 L mol<sup>-1</sup> sowie von 596 L mol<sup>-1</sup> für Co<sup>2+</sup> ermittelt werden. Dabei wird deutlich, dass Nickelkationen gegenüber Co<sup>2+</sup> eine deutlich höhere Affinität zum Na<sup>+</sup>-beladenen Carboxylpolymer besitzen. Obwohl dieser Affinitätsunterschied schwer auf einzelne Eigenschaften der chemisch ähnlichen Übergangsmetallkationen zurückzuführen ist, wird in der Literatur für carboxylfunktionalisierte, schwache Kationenaustauscher ebenfalls eine verglichen mit Co<sup>2+</sup> höhere Affinität für Ni<sup>2+</sup> angegeben.<sup>[247]</sup>

Unabhängig von den diskutierten Affinitätsunterschieden des Carboxylpolymers, kann sowohl die Co<sup>2+</sup> als auch die Ni<sup>2+</sup>-Beladung des Na<sup>+</sup>-beladenen Carboxylpolymers über weite Bereiche gut kontrolliert werden (Abbildung 31a). Dies manifestiert sich in einer über weite Bereiche linearen Abhängigkeit der Beladung des Carboxylpolymers mit Ni<sup>2+</sup> bzw. Co<sup>2+</sup> von der jeweiligen Metallkationenkonzentration in Lösung. Die Überschreitung der maximal möglichen Beladung beim Ionenaustausch von Na<sup>+</sup> gegen Ni<sup>2+</sup> liegt aller Wahrscheinlichkeit nach im Rahmen des Messfehlers.

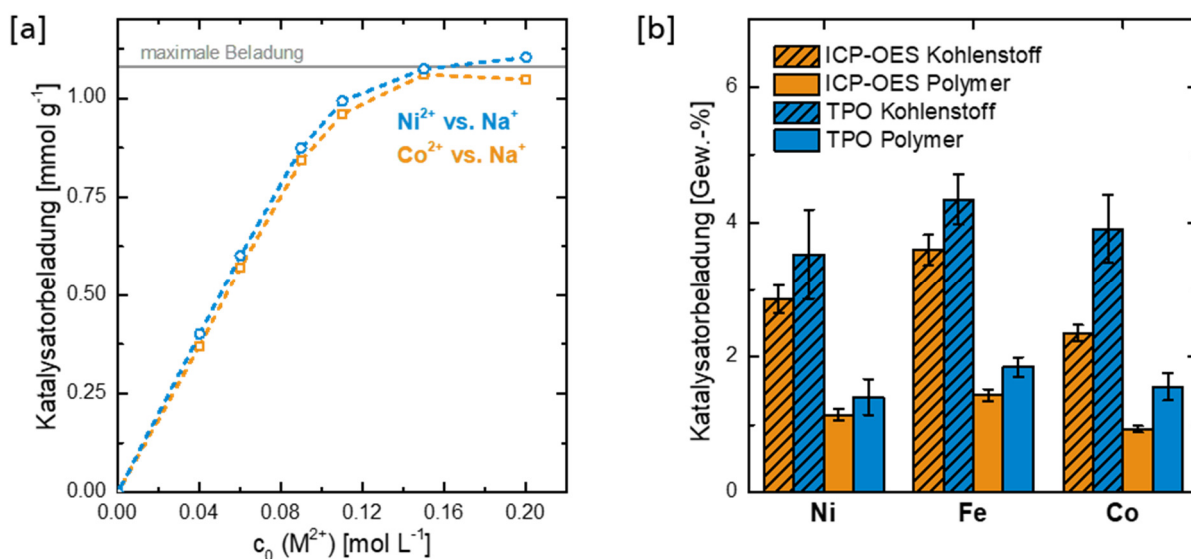


Abbildung 31: [a] Abhängigkeit der Beladung des Carboxylpolymers von der Ni<sup>2+</sup> bzw. Co<sup>2+</sup>-Konzentration wenn 100 g Carboxylpolymer pro Liter Metallsalzlösung eingesetzt werden. Die durchbrochene Linie zwischen den Datenpunkten stellt eine Trendlinie dar. [b] Metallbeladung von Kohlenstoff und Polymer bestimmt durch ICP-OES und über den Rückstand von TPO-Experimenten. Die Polymerbeladung wurde unter Berücksichtigung der Kohlenstoffausbeute aus den Metallbeladungen des Kohlenstoffes bestimmt. Die Berechnung der Metallbeladung aus der Masse des TPO-Rückstandes erfolgte unter der Annahme der exklusiven Bildung von NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bzw. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Um die Verunreinigungen des späteren Kohlenstoffes mit Fremdelementen so gering wie möglich zu halten, wird für die Synthese des graphitischen Kohlenstoffes ein Ionenaustausch des Graphitisierungskatalysators (Ni, Fe, Co) gegen H<sup>+</sup> zur Beladung des Carboxylpolymers eingesetzt (Abbildung 31b). Dazu wird das Carboxylpolymer zunächst durch eine Säurewäsche mit H<sup>+</sup>-Ionen beladen, und anschließend in einer wässrigen, 1 M Lösung der Übergangsmetallchloride suspendiert (dies stellt unter dem eingesetzten Verhältnis von Carboxylpolymer/Metallchloridlösung einen etwa 10-fachen Überschuss an Metallkationen verglichen mit der Anzahl der verfügbaren Säurezentren dar). Die beschriebene Vorgehensweise liefert trotz der unterschiedlichen Metallkationen eine verhältnismäßig einheitliche Beladung des Carboxylpolymers zwischen 1 und 1,5 Gew.-% (ICP-OES) mit Nickel, Cobalt und Eisen. In diesem System spielt der pH-Wert bei der Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes eine wichtige Rolle, da dieser mit dem Austausch von M<sup>2+</sup>-Ionen gegen H<sup>+</sup> zunehmend absinkt. Weil die Carboxylgruppen auf der Polymeroberfläche lediglich schwach sauer sind, findet der Ionenaustausch nur bis zum Überschreiten einer gewissen Protonenkonzentration statt, und kommt danach aufgrund der nun überwiegend protoniert vorliegenden Säuregruppen zum Erliegen. Dementsprechend werden durch den Austausch gegen H<sup>+</sup> lediglich zwischen 15 % (Co<sup>2+</sup>) und 24 % (Fe<sup>2+</sup>) der vorhandenen Ionenaustauschkapazität des Carboxylpolymers genutzt (berechnet auf Grundlage der ICP-OES Ergebnisse). Generell liegen die Beladungen die über den Rückstand von TPO-Experimenten ermittelt wurden über den via ICP-OES bestimmten Metallanteilen, wofür hier vermutlich die nur teilweise zutreffende Annahme verantwortlich ist, dass die TPO-Rückstände ausschließlich aus NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bestehen. Oxidationsbeständige Verunreinigungen und die mögliche Bildung von Metalloxiden abweichender Stöchiometrie können an dieser Stelle Abweichungen verursachen. Der Unterschied zwischen TPO und ICP-OES ist im Falle der Beladung mit Cobalt besonders hoch, hier könnte auch ein unvollständiger Aufschluss schwerlöslicher Cobaltoxide die Genauigkeit der ICP-OES Analyse beeinflusst haben.

### 5.3. Morphologie der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe

Durch Pyrolyse zwischen 700 und 1500 °C des metallbeladenen Carboxylpolymers wurde der Kohlenstoff erzeugt. Im Zuge der Pyrolyse sollte einerseits das eingesetzte Weich-Templat zwischen 300 und 400 °C zerfallen, und andererseits durch die vorher eingebrachten Übergangsmetalle Nickel, Eisen und Cobalt eine Graphitisierung induziert werden.

REM-Aufnahmen des polymerabgeleiteten Kohlenstoffs zeigen, dass die sphärischen Polymerpartikel in ihrer Form nach der Pyrolyse erhalten bleiben (Abbildung 32). Allerdings ist eine deutliche Schrumpfung festzustellen, während die Polymerpartikel noch Durchmesser um 250 µm aufwiesen, liegen die Durchmesser der Kohlenstoffpartikel bei etwa 100 µm. Die grundsätzliche Retention der Morphologie ist wahrscheinlich dem hohen Quervernetzungsgrad des eingesetzten Polymerpräkursors zuzuschreiben, wobei das Schrumpfen einerseits eine Konsequenz des Verlusts von Heteroatomen und des Templats, und andererseits der Strukturevolution des Materials (Zyklisierung, Aromatisierung) ist.

In Abbildung 32a und b sind deutlich die Partikel des Nickel-Graphitisierungskatalysators auf der Kohlenstoffoberfläche zu erkennen, die einen Durchmesser von maximal etwa 1 µm aufweisen. Abbildung 32c und d stellen dieselbe Kohlenstoffprobe nach einer Säurewäsche dar, wobei nach dieser Behandlung keine Rückstände des Graphitisierungskatalysators auf der Kohlenstoffoberfläche mehr zu erkennen sind.

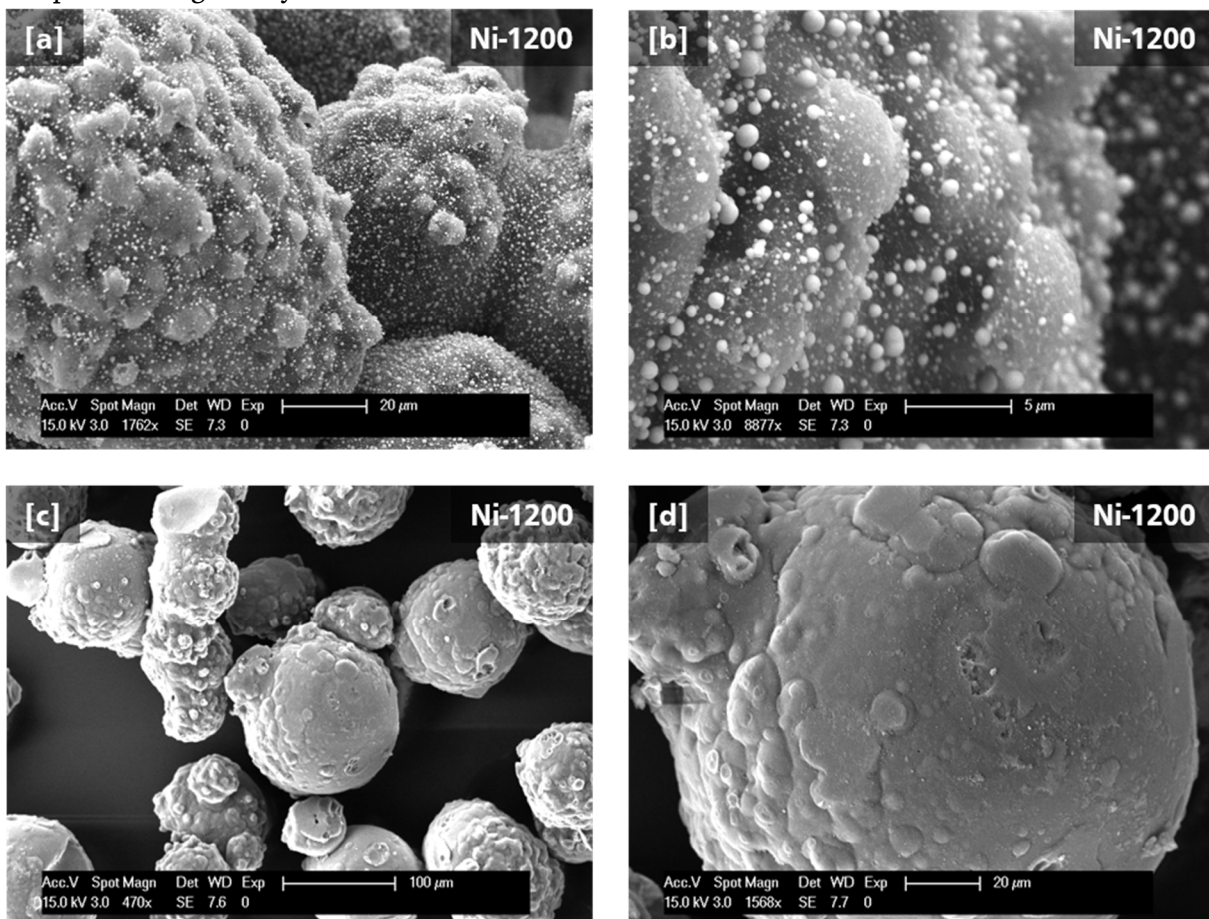


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Nickel graphitisiertem Kohlenstoff. [a] und [b] sind Aufnahmen eines unbehandelten Kohlenstoffes direkt nach der Pyrolyse bei 1200 °C. [c] und [d] stellen REM-Aufnahmen derselben bei 1200 °C pyrolysierten Kohlenstoffprobe nach der Säurewäsche dar.



---

## 5.4. Textur der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe

### 5.4.1. Einfluss von Pyrolysetemperatur und Graphitisierungskatalysator auf die Porenstruktur

Die Textur des durch Pyrolyse des metallbeladenen Carboxylpolymers erzeugten Kohlenstoffs wird neben dem Einfluss des Weich-Templats ebenso durch die Pyrolysetemperatur und die Anwesenheit der Graphitisierungskatalysatoren bestimmt. Um die einzelnen Einflüsse soweit wie möglich getrennt voneinander zu betrachten, wird zunächst die Textur des bei 850 °C pyrolysierten vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoff PDC-850 (*polymer derived carbon*, synthetisiert mit Pluronic F127, ohne Carboxyl-Funktionalisierung des Polymerpräkursors und ohne Beladung mit Ni, Fe oder Co) diskutiert. Dieses Material wurde als Referenz ausgewählt, da die thermogravimetrische Analyse von Präkursorpolymer und Carboxylpolymer (Abbildung 28a) nahe legte, dass bereits die Carboxyl-Funktionalisierung womöglich einen Einfluss auf die Menge des im Polymer eingeschlossenen Weich-Templats haben könnte. Weiterhin wird der bei 850 °C pyrolysierte, vom unbehandelten Präkursorpolymer abgeleitete Kohlenstoff im zweiten Teil der Arbeit als Ausgangsmaterial für die Untersuchung von Oberflächenoxiden dienen.

Der vom Präkursorpolymer abgeleitete Kohlenstoff PDC-850 weist eine Isotherme vom Typ IV(a) auf, sowie eine Hysterese im Desorptionszweig vom Typ H1 (Abbildung 33).<sup>[248]</sup> Der steile Anstieg der Isotherme im niedrigen Druckbereich  $0 < p/p_0 < 0,05$  weist auf die Anwesenheit von Mikroporen hin, während die Stickstoffaufnahme zwischen  $0,6 < p/p_0 < 0,9$  auf ein mesoporöses Material hinweist. Die Hysterese des Typs H1 wird mit Materialien assoziiert, die eine enge Verteilung einheitlicher Mesoporen aufweisen, was von der Porengrößenverteilung, deren Maximum bei 12,5 nm liegt, bestätigt werden kann. Die Bildung von Mikroporen kann in diesem Zusammenhang auf Schrumpfungsprozesse des Kohlenstoff-Skeletts (bzw. der Phloroglucinol-Formaldehyd-Matrix) während der Pyrolyse zurückgeführt werden, durch die Risse und Kavitäten gebildet werden. Die Anwesenheit von Mesoporosität hingegen kann auf den Zerfall des eingesetzten Weich-Templates Pluronic F127 zurückgeführt werden. Die spezifische Oberfläche von PDC-850 beträgt  $371 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  während ein totales Porenvolumen von  $0,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  erreicht wird. Die Größenordnung dieser beiden Werte sowie des Maximums der Porengrößenverteilung liegt im Bereich dessen was in der Literatur mit dem gleichen System (Phloroglucinol, Formaldehyd, F127, Lösungspolymerisation) erreicht wird<sup>[240]</sup>, wobei ein Wechsel der Polymerisationsart (zu EISA, *evaporation induced self assembly*) teilweise höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina ermöglicht. Die Anwendung einer EISA-Prozedur ist jedoch deutlich Aufwändiger, und die dabei häufig produzierten Polymer- bzw. Kohlenstofffilme für die Anwendung als heterogener Katalysator weniger geeignet.<sup>[211,212]</sup>

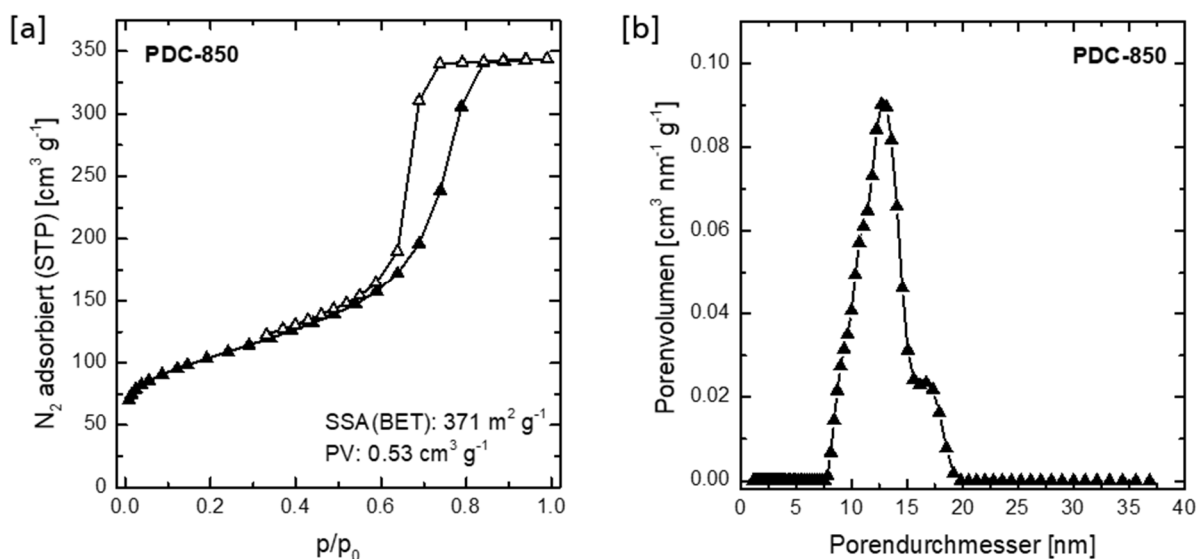


Abbildung 33: [a] Stickstoff Physisorptionsisotherme des vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoffs (synthetisiert mit Pluronic F127, in Abwesenheit eines Graphitisierungskatalysators, pyrolysiert bei 850 °C). [b] Mesoporenverteilung des vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoffs.

Im Folgenden wird die Textur von Kohlenstoffen diskutiert die vom Carboxylpolymer abgeleitet, und bei Temperaturen zwischen 700 und 1500 °C in Anwesenheit von Fe, Ni oder Co pyrolysiert wurden. Wenn nicht anders angegeben, wird Nickel als Graphitisierungskatalysator, Pluronic F127 als Weich-Templat und eine Pyrolysetemperatur von 1000 °C verwendet.

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen der bei 1000 °C in Anwesenheit von Ni, Fe oder Co pyrolysierten Kohlenstoffe können, unabhängig von der Wahl des Graphitisierungskatalysators als Typ IV(a) klassifiziert werden, wobei alle eine Hysterese vom Typ H2(a) aufweisen (Abbildung 34).<sup>[248]</sup> Ähnlich wie PDC-850 ergibt sich ein Kohlenstoffmaterial das sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweist, was sich durch eine signifikante Aufnahme von Stickstoff in den Relativdruckbereichen von  $0 < p/p_0 < 0,05$  bzw.  $0,5 < p/p_0 < 0,9$  bemerkbar macht. Die Anwesenheit einer Hysterese im Desorptionszweig der Isothermen weist auf die Präsenz von Mesoporen hin, wobei der steile Abfall der Hysterese im Relativdruckbereich  $0,4 < p/p_0 < 0,6$  auf eine enge Verteilung von Porenhälsen hinweist, deren Durchmesser deutlich kleiner als der der eigentlichen Pore ist. Die Porengrößenverteilungen weisen unabhängig vom eingesetzten Graphitisierungskatalysator je zwei Maxima im Mesoporenbereich auf, eines zwischen 3,5 und 4 nm, und eines zwischen 8,5 und 9 nm. Eine bimodale Mesoporenverteilung ist in diesem Zusammenhang wenig wahrscheinlich, zumal die Isothermen im entsprechenden Relativdruckbereich ( $0,2 < p/p_0 < 1,0$ ) lediglich ein Maximum in der Steigung des Adsorptionszweiges aufweisen. Dementsprechend wird das Maximum zwischen 3,5 und 4 nm, das vermutlich auf einen Fehler bei der Berechnung der Porengrößenverteilungen zurückzuführen ist, und auch bei der Auswertung weiterer Isothermen auftritt, in den folgenden Abschnitten ignoriert. Durch Variation der Pyrolysetemperatur zwischen 700 und 1500 °C und des Graphitisierungskatalysators ändert sich zwar die absolute Stickstoffaufnahme, die Form von Isothermen und Hysteresen bleibt jedoch weitgehend gleich (siehe Abbildung 101 im Anhang)



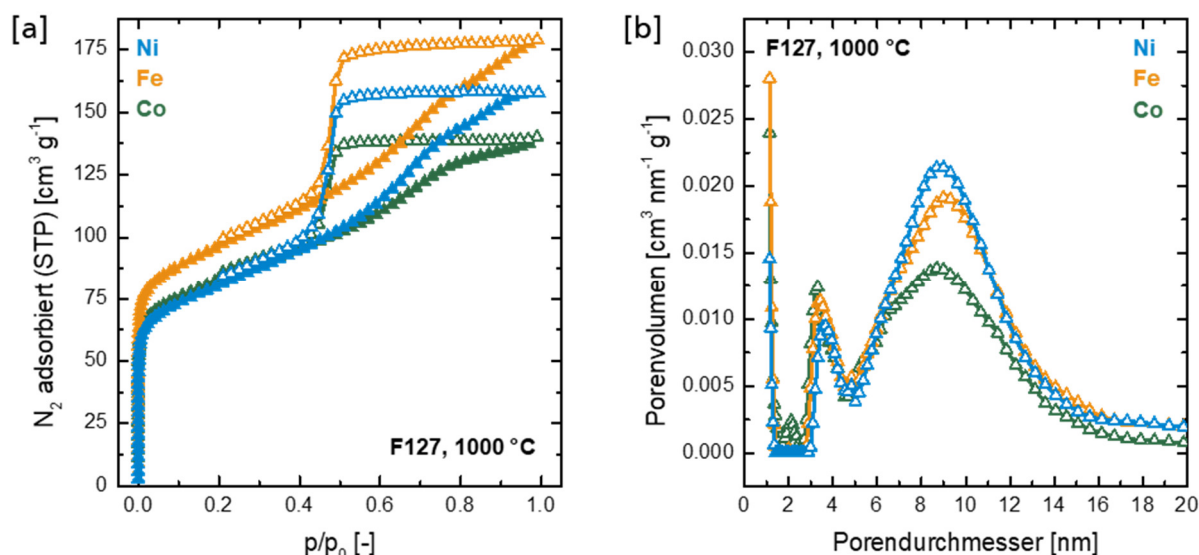


Abbildung 34: [a] N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von Kohlenstoffen die durch Pyrolyse des mit Nickel, Eisen oder Cobalt beladenen Carboxylpolymers erhalten wurden (synthetisiert mit Pluronic F127, pyrolysiert bei 1000 °C). [b] Porengrößenverteilung der Kohlenstoffe die durch Pyrolyse des mit Nickel, Eisen oder Cobalt beladenen Carboxylpolymers erhalten wurden (synthetisiert mit Pluronic F127, pyrolysiert bei 1000 °C).

Die Textur der vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe, die in Anwesenheit von Ni, Fe oder Co pyrolysiert wurden, unterscheidet sich trotz Nutzung desselben Weich-Templats (Pluronic F127) erheblich von der Textur des vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoffes. Unabhängig vom eingesetzten Graphitisierungskatalysator und ebenso unabhängig von der Pyrolysetemperatur (siehe dazu Abbildung 101 im Anhang) unterscheiden sich vor allem die Form der Hysterese und das Verhältnis von Meso- und Mikroporenvolumen. Während  $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$  bei PDC-850 einen Wert von 3 annimmt, ist das Verhältnis für die vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe (Pyrolysiert bei 1000 °C, Abbildung 34) bei weitgehend identischem Mikroporenvolumen mit Werten zwischen 1 und 1,3 deutlich kleiner. Neben dem höheren Mesoporenvolumen scheint PDC-850 auch eine höhere Zugänglichkeit der inneren Oberfläche gegenüber den vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffen aufzuweisen, da der starke Abfall des Desorptionszweiges in der Hysterese bei höheren Relativdrücken (0,69 vs. 0,49) stattfindet, was auf einen größeren Durchmesser der Mesoporenhäule hinweist.

Die beschriebenen Unterschiede sind auch bei den Isothermen der bei 700 °C in Anwesenheit von Ni, Fe, und Co pyrolysierten Kohlenstoffe vorhanden (Abbildung 101 im Anhang), wobei bei 700 °C keine, oder lediglich eine sehr geringe Aktivität der Graphitisierungskatalysatoren zu erwarten ist.<sup>[232]</sup> Da die Unterschiede weder auf Pyrolysetemperatur noch die Anwesenheit der Graphitisierungskatalysatoren zurückgeführt werden können, ist der Verlust von Teilen des Weich-Templats während der Funktionalisierung des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure ein denkbarer Grund für die beobachteten Unterschiede. Dabei ist das Herauslösen von oberflächennahen Templatdomänen der Polymerpartikel am wahrscheinlichsten, was neben dem Verlust an Mesoporenvolumen auch die verminderte Zugänglichkeit des Porensystems der vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe erklären kann.

Die spezifische Oberfläche der in Anwesenheit der Graphitisierungskatalysatoren Ni, Fe bzw. Co pyrolysierten Kohlenstoffe ist stark von der Pyrolysetemperatur abhängig (Abbildung 35a). In diesem Zusammenhang sinkt die spezifische Oberfläche von Werten zwischen 551 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 454 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für die bei 700 °C karbonisierten Kohlenstoffe auf Werte zwischen 102 und 178 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für die bei 1400 °C pyrolysierten Kohlenstoffe ab. Eine Pyrolyse bei 1500 °C

im Falle des mit Ni beladenen Kohlenstoffes bewirkt einen weiteren Abfall der spezifischen Oberfläche auf lediglich  $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Während dieser Trend für alle Graphitisierungskatalysatoren identisch ist, zeigen die mit Nickel beladenen Materialien die stärkste Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Pyrolysetemperatur.

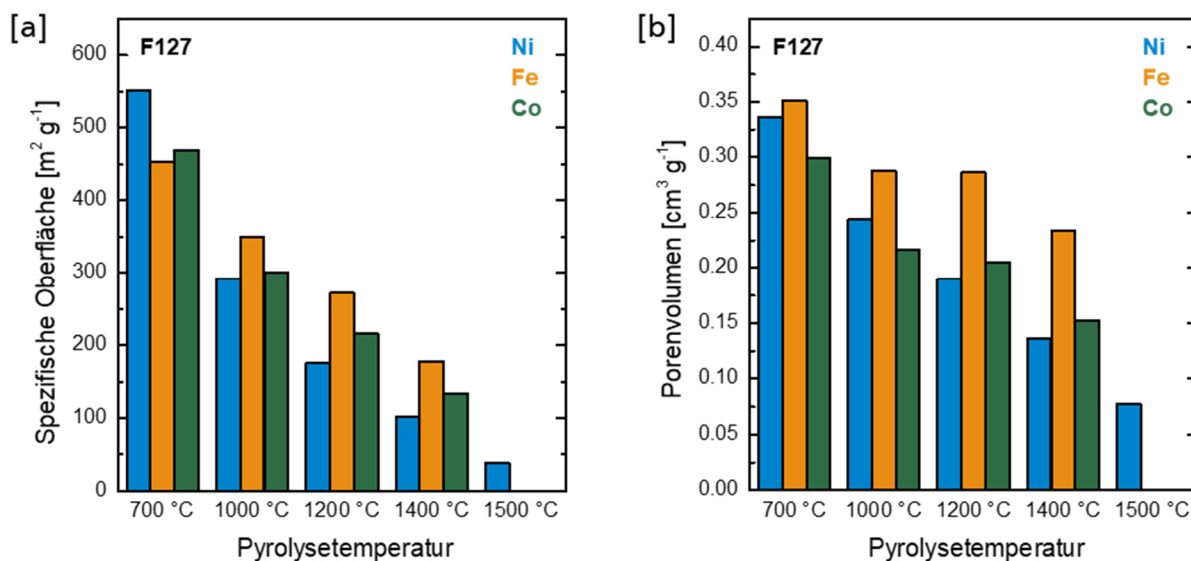


Abbildung 35: Texturparameter der in Anwesenheit von Ni, Co bzw. Fe bei Temperaturen zwischen 700 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe (mit Pluronic F127 als Weich-Templat). Abhängigkeit [a] der spezifischen Oberfläche und [b] des Porenvolumens von Pyrolysetemperatur und Graphitisierungskatalysator.

Auch das Porenvolumen der in Anwesenheit von Nickel, Eisen bzw. Cobalt pyrolysierten Kohlenstoffe sinkt im Allgemeinen mit zunehmender Pyrolysetemperatur (Abbildung 35b). Während bei 700 °C Porenvolumina von bis zu  $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  erzielt werden, sinken diese für die bei 1400 °C pyrolysierten Kohlenstoffe auf Werte zwischen  $0,14$  und  $0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ab. Die mit Eisen beladenen Kohlenstoffe zeigen in diesem Zusammenhang die geringste Temperaturabhängigkeit des Porenvolumens, während die in Anwesenheit von Nickel pyrolysierten Kohlenstoffe gerade bei hohen Pyrolysetemperaturen über 1000 °C eine starke Abnahme des Porenvolumens zeigen (von  $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 700 °C auf  $0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bei 1500 °C). Die Abnahme von spezifischer Oberfläche und Porenvolumen mit zunehmender Pyrolysetemperatur ist ein bekanntes Phänomen.<sup>[243,249]</sup> Diese Beobachtung ist meist Konsequenz einer zunehmenden strukturellen Ordnung, die sich auch in isotropen Kohlenstoffmaterialien entwickelt und letztlich auf das Schließen von Mikroporen zurückzuführen ist. Die Anwesenheit der Graphitisierungskatalysatoren Ni, Fe und Co sollte diese Ausbildung von struktureller Ordnung (Kristallinität) begünstigen. Aus diesem Blickwinkel betrachtet liefern die Daten erste Hinweise auf eine hohe Graphitisierungsaktivität von Nickel, da im Vergleich mit Eisen und Cobalt höhere Verluste an spezifischer Oberfläche und Porenvolumen beobachtet werden.<sup>[249]</sup>

Verglichen mit PDC-850 weisen die vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe zwar ähnliche spezifische Oberflächen auf (für die bei 700 bzw. 1000 °C pyrolysierten Materialien), die Porenvolumina fallen jedoch unabhängig von der angewendeten Pyrolysetemperatur deutlich kleiner aus.

#### 5.4.2. Einfluss des Weich-Templates auf die Porenstruktur

Um die Variabilität der Weich-Templat-Synthese zu untersuchen wurden verschiedene Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) (P(EO)-P(PO)-P(EO)) Triblock-

copolymere der Pluronic Familie zur Synthese von graphitischen Kohlenstoffen eingesetzt (pyrolysiert in Anwesenheit von Ni bei 1000 °C; für eine XRD-Analyse der Kohlenstoffe der Templatvariation, siehe Abbildung 102 im Anhang). Die eingesetzten Template unterscheiden sich in der Länge der Polyethylenoxid bzw. Polypropylenoxidblöcke, wobei das Standard-Templat F127 eine molekulare Struktur von  $\text{P(EO)}_{106}\text{-P(PO)}_{70}\text{-P(EO)}_{106}$  aufweist, die Struktur von F68 durch  $\text{P(EO)}_{76}\text{-P(PO)}_{29}\text{-P(EO)}_{76}$  und die von P123 durch  $\text{P(EO)}_{20}\text{-P(PO)}_{70}\text{-P(EO)}_{20}$  gegeben ist. Trotz der signifikanten strukturellen Unterschiede der eingesetzten Weich-Template ähneln sich die Isothermen der entsprechenden Kohlenstoffe (Abbildung 36). Dabei können alle drei Isothermen dem Typ IV(a) zugewiesen werden, die Hysteresen können jeweils als Typ H2(a) klassifiziert werden. Der Einsatz der Weich-Template F68, F127 und P123 führt jeweils zu mikro/mesoporösen Kohlenstoffen, was an einer erhöhten Stickstoffaufnahme in den Relativdruckbereichen  $0 < p/p_0 < 0,05$  sowie  $0,4 < p/p_0 < 1$  zu erkennen ist. Die spezifischen Oberflächen liegen in einem Bereich zwischen 160 und 260  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , während die Porenvolumina zwischen 0,16  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  und 0,22  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  liegen. Das Verhältnis von Meso- zu Mikroporenvolumen  $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$  beträgt für den Einsatz von F68 1,34 wohingegen mit F127 und P123 jeweils ein Verhältnis von 1,83 erzielt werden kann. Auch die Porengrößenverteilungen der synthetisierten Kohlenstoffe weichen nicht signifikant voneinander ab, alle drei weisen neben dem Berechnungsartefakt zwischen 3,5 und 4 nm ein weiteres Porengrößenmaximum bei ca. 9 nm auf. Die Porengrößenverteilungen unterscheiden sich in ihrer Breite, wobei der mit P123 synthetisierte Kohlenstoff im Verhältnis zur Höhe des Maximums die breiteste Verteilung aufweist.

Der steile Abfall der Hysteresen des Desorptionszweiges im Relativdruckbereich von  $0,5 < p/p_0 < 0,45$  weist darauf hin, dass das Herauslösen von oberflächennahen Weich-Templatdomänen während der Funktionalisierung des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure unabhängig von der Struktur des Triblockcopolymers stattfindet. Abgesehen davon ist die Porenstruktur von mit Weich-Templaten synthetisierten Kohlenstoffen von der Ausbildung und Geometrie der Templat-Mesophase während der Polymersynthese abhängig. Diese wiederum hängt von einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren ab (Lösungsmittel, Temperatur, Monomerkonzentration etc.), sodass unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen eine Veränderung des Verhältnis von polaren zu unpolaren Anteilen der Triblockcopolymeren nicht unbedingt zu einer Veränderung der Geometrie der entsprechenden Mesophase führen muss.

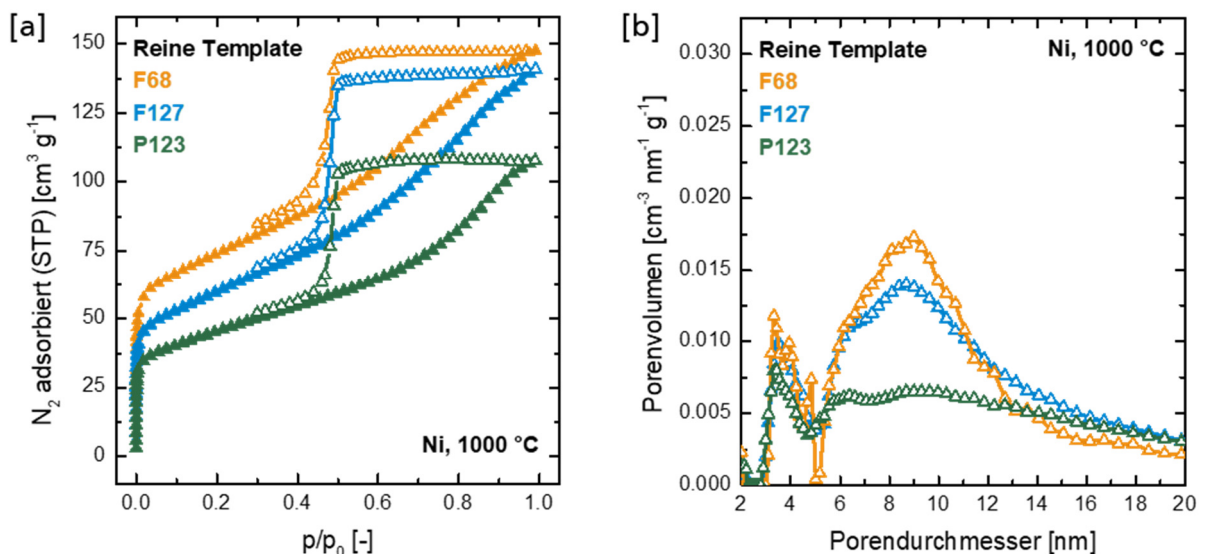


Abbildung 36: [a]  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen, synthetisiert in Anwesenheit der Weich-Template Pluronic F127, F68 und P123 (pyrolysiert mit Ni als Graphitisierungskatalysator bei 1000 °C) [b] Porengrößenverteilungen der mit verschiedenen Weich-Templaten synthetisierten Kohlenstoffe.

Die Versuche zur Variation der Textur der graphitischen Kohlenstoffe wurde mit 1:1 (m:m) Gemischen der Weich-Template F68, F127 und P123 fortgesetzt (mit Ni als Graphitisierungskatalysator bei 1000 °C pyrolysiert, für die XRD-Analyse der Kohlenstoffe, siehe Abbildung 102 im Anhang).

Die Isothermen der mit den Templatmischungen synthetisierten Kohlenstoffe, können alle dem Typ IV(a) zugeordnet werden, wobei eine erhöhte Stickstoffaufnahme in den Relativdruckbereichen  $0 < p/p_0 < 0,05$  sowie  $0,4 < p/p_0 < 1$  die Präsenz von Mikro- und Mesoporen anzeigt (Abbildung 37a). Während die Hysteresen der Desorptionszweige der mit dem Templatmischungen P123/F68 und F68/F127 synthetisierten Kohlenstoffe dem Typ H2(a) zugeordnet werden können, erfordert die dem starken Abfall vorgelagerte Stickstoffdesorption (zwischen  $0,65 < p/p_0 < 0,5$ ) der Hysterese des mit dem Templatgemisch aus F127 und P123 synthetisierten Kohlenstoffes eher eine Klassifizierung als H2(b). Die Unterschiede in der Form der Hysterese weisen für den mit dem F127/P123 Templatgemisch synthetisierten Kohlenstoff auf eine breitere Verteilung der Durchmesser der Porenhälse, und damit auch auf eine verbesserte Zugänglichkeit der inneren Oberfläche hin. Neben der abweichenden Hysterese zeigt der mit dem F127/P123 Templatgemisch synthetisierte Kohlenstoff auch die höchste spezifische Oberfläche ( $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vs.  $\sim 210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und das höchste Porenvolumen ( $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  vs.  $\sim 0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), wobei auch das Maximum der Porengrößenverteilung zu größeren Porendurchmessern ( $10,3 \text{ nm}$  für F127/P123 vs.  $9 \text{ nm}$  für F68/F127 und P123/F68) verschoben ist (Abbildung 37b).

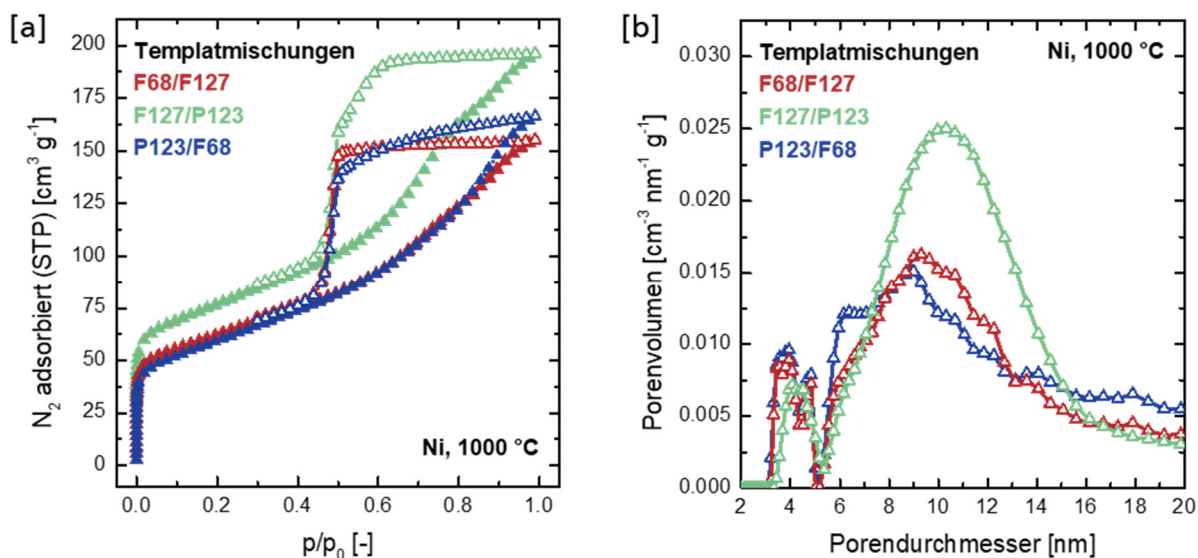


Abbildung 37: [a]  $\text{N}_2$ -Sorptionsisothermen der mit 1:1 (m:m) Mischungen der Weich-Template F68, F127 und P123 synthetisierten Kohlenstoffe (mit Ni als Graphitisierungskatalysator, bei 1000 °C). [b] Porengrößenverteilungen der mit Templatmischungen synthetisierten Kohlenstoffe.

Das Beispiel des mit dem Templatgemisch F127/P123 synthetisierten Kohlenstoffes zeigt, dass die Textur der Kohlenstoffe auf der gewählten Syntheseroute durch den Einsatz unterschiedlicher Template grundsätzlich variiert werden kann. Aufgrund der unklaren Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur des Templats, den Polymerisationsbedingungen und der Geometrie der Templat-Mesophase kann eine Variation bspw. der Porengrößenverteilung der resultierenden Kohlenstoffe jedoch nur empirisch erfolgen, was mit erheblichem Aufwand verbunden ist. Zudem ist der genaue Einfluss der Funktionalisierung des Präkursorpolymers mit Chloressigsäure und das in diesem Zusammenhang vermutete Herauslösen von Teilen des Weich-Templats aus der Polymermatrix unbekannt. Dieser Einfluss könnte dazu führen, dass sich Unterschiede in der

---

Mesophasengeometrie während der Synthese des Präkursorpolymers nicht zwangsläufig in den textuellen Eigenschaften der resultierenden Kohlenstoffe widerspiegeln.

### 5.5. Einfluss der katalytischen Graphitisierung auf die Kristallinität polymer-abgeleiteter Kohlenstoffe

Um eine katalytische Graphitisierung der Polymer-abgeleiteten Kohlenstoffe zu erreichen, wurde der Kohlenstoffpräkursor vor der Pyrolyse via Ionenaustausch mit  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  beladen. Um die Graphitisierungseffizienz der einzelnen Übergangsmetalle vergleichen zu können, wurde eine Variation der Pyrolysetemperatur durchgeführt, und die Proben nach einer gründlichen Säurewäsche mittels Raman-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, temperaturprogrammierter Oxidation und Transmissions-elektronenmikroskopie auf ihre Kristallinität untersucht.

Im Ramanspektrum der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe sind in einem Raman-verschiebungsbereich zwischen  $1000$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  insgesamt drei verschiedene Banden präsent, die G-Bande ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ), die D-Bande ( $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ) und D'-Bande ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ). Die G-Bande ist einer Streckschwingung aneinander gebundener  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome zuzuordnen, die sowohl in Ketten, als auch in Ringsystemen (wie z.B. Graphenebenen) vorliegen können. Die Halbwertsbreite der G-Bande ist ein Maß für die strukturelle Ordnung der Kohlenstoffstruktur, der Grenzfall Graphit weist eine Halbwertsbreite von ca.  $12\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei weniger hoch geordnete Systeme eine verbreiterte G-Bande aufweisen. Die D-Bande ist eine sogenannte „*breathing-mode*“ von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatomen in Ringsystemen (Schwingung der C-Atome in radialer Richtung), wobei diese eigentlich Symmetrieverboten ist, und somit nur in Assoziation mit Defekten der Graphitebenen auftritt. Die D-Bande ist dementsprechend in Ramanspektren zweier Grenzfälle abwesend, nämlich in hochgeordnetem Graphit, in dem keine Defekte vorhanden sind, sowie in amorphen, polymerähnlichen Kohlenstoffen, die keine  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe in Ringsystemen aufweisen. D'-Bande wird wie die G-Bande einer „*in-plane*“ Schwingungsmode zugeordnet, die jedoch an den äußeren Rändern graphitischer Domänen auftritt. Wie die D-Bande ist die D'-Bande defektinduziert und tritt zwar in graphitischen Kohlenstoffen auf, nicht jedoch in Graphit.<sup>[250,251]</sup>

Die Ramanspektren der vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe zeigen die für poröse Kohlenstoffe typischen D- und G-Banden (Abbildung 38a). Das Intensitätsverhältnis von D- und G-Bande ( $I_D/I_G$ ) bleibt mit zunehmender Pyrolysetemperatur nahe 1, die Halbwertsbreite der D-Bande nimmt ab. Die D'-Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  ist nicht zu erkennen, da sie entweder nicht auftritt oder von der G-Bande überlagert ist. In den Ramanspektren der in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Kohlenstoffe kann ein abnehmendes  $I_D/I_G$ -Verhältnis beobachtet werden. Die Halbwertsbreite und Intensität der D-Bande nimmt zwischen  $700$  und  $1200\text{ °C}$  sichtbar ab, die Halbwertsbreite der G-Bande folgt demselben Trend. Ab einer Pyrolysetemperatur von  $1000\text{ °C}$  ist die D'-Bande als deutliche Schulter in der G-Bande zu erkennen.



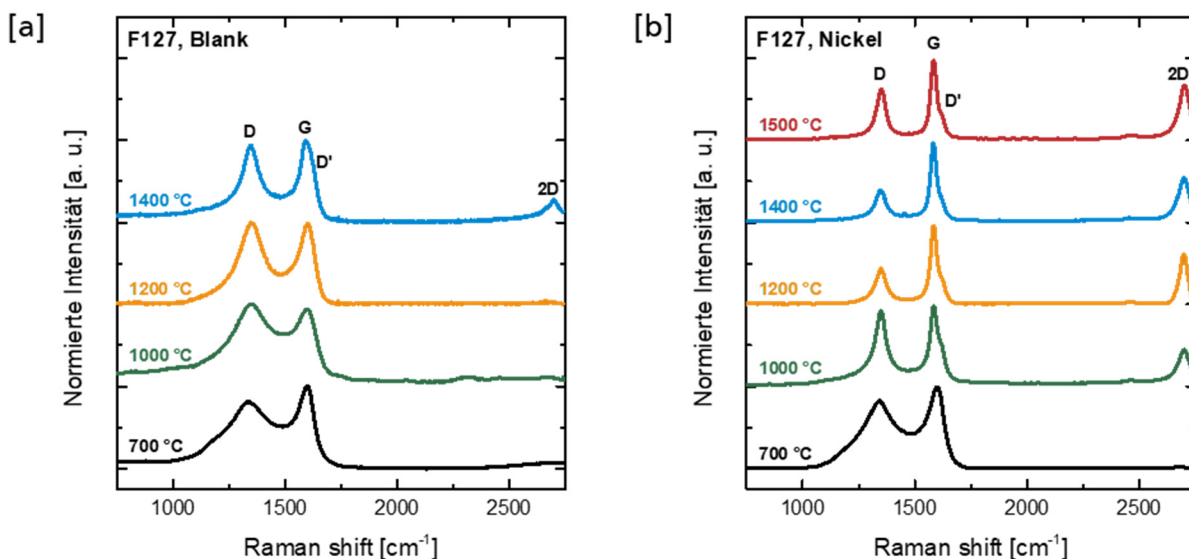


Abbildung 38: [a] Repräsentative Ramanspektren der in Abwesenheit eines Graphitisierungskatalysators zwischen 700 und 1400 °C pyrolysierten Kohlenstoffe (abgeleitet vom Carboxylpolymer). [b] Repräsentative Ramanspektren der in Anwesenheit von Nickel zwischen 700 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe.

Die Evolution der Ramanbanden der vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe deutet wie für Isotrope Kohlenstoffe zu erwarten, auf eine Erhöhung der Ordnung hin, jedoch ohne dass eine weitreichende Fernordnung in Form von größeren Graphitdomänen entsteht. Dies wird unter anderem an der Verringerung der Halbwertsbreite der D-Bande deutlich, die durch die Präsenz von Kohlenstoff-Ringen mit 5 oder 7 Gliedern zusätzlich zu 6-gliedrigen Kohlenstoffzyklen hervorgerufen wird. Eine Verringerung der Halbwertsbreite der D-Bande deutet also eine Umstrukturierung in 6-gliedrige Ringe an, die mit zunehmender Pyrolysetemperatur fortschreitet. Gleichzeitig verändert sich das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande kaum, woraus folgt, dass die Defektdichte (Verantwortlich für eine hohe Intensität der D-Bande) trotz Umstrukturierungen mit zunehmender Pyrolysetemperatur nicht abnimmt. Diese Schlussfolgerung wird unterstützt von der unveränderten Halbwertsbreite der G-Bande, die auf ein konstantes Maß an struktureller Ordnung (bzw. Unordnung) hinweist. Das Ramanspektrum des bei 700 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Kohlenstoffes ist dem Ramanspektrum des unbeladenen Kohlenstoffes sehr ähnlich, was eine fehlende Graphitisierungsaktivität für Nickel bei dieser Temperatur andeutet (Abbildung 38b). Das Einsetzen der Graphitisierungsaktivität findet aller Wahrscheinlichkeit zwischen 700 und 1000 °C statt, da die Ramanspektren von Ni-beladenem und unbeladenem Kohlenstoff sich ab dieser Temperatur fundamental unterscheiden. Im Fall des Ni-beladenen Kohlenstoffes nimmt sowohl die Halbwertsbreite der G- als auch der D-Bande substantiell ab, was einerseits auf eine Erhöhung der molekularen Ordnung (Restrukturierung zu 6-gliedrigen Ringsystemen) andererseits aber auch eine erhöhte dreidimensionale Ordnung widerspiegelt. Die D'-Bande ist als deutliche Schulter in der G-Bande zu erkennen, was eine erhöhte Präsenz von Randbereichen graphitischer Domänen andeutet. Bei einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C sinkt das  $I_D/I_G$ -Verhältnis zudem deutlich, was auf einen Abbau von Defekten schließen lässt. Diese Schlussfolgerung wird durch eine abnehmende Halbwertsbreite der G-Bande unterstützt, die ebenfalls für eine zunehmende strukturelle Ordnung spricht. Diese offensichtliche Evolution der Ramanbanden des mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffes scheint bei 1200 °C beendet zu sein, die bei 1400 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe weisen sehr ähnliche Spektren auf. Die Ramanspektren der mit Fe und Co graphitisierten Kohlenstoffe folgen im Wesentlichen denselben Trends der mit Ni graphitisierten Kohlenstoffe (Abbildung 103 im Anhang). Das



Ramanspektrum des vom Präkursorpolymer abgeleiteten, bei 850 °C pyrolysierte Kohlenstoff (PDC-850) zeigt erwartungsgemäß große Ähnlichkeit zu den ohne Graphitisierungskatalysator pyrolysierten, vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffen (Abbildung 104 im Anhang).

Durch eine Kurvenanpassung der gemessenen Ramanspektren kann eine genaue Bestimmung des  $I_D/I_G$ -Verhältnis, der Position der G-Bande sowie der Halbwertsbreite der G-Bande erfolgen. Für jede Probe wurden in diesem Zusammenhang 10 Spektren an verschiedenen Punkten der Proben aufgenommen, um struktureller Inhomogenität Rechnung zu tragen. Die bestimmten Parameter werden folglich als Mittelwerte inklusive Standardabweichung der Kurvenanpassung von 10 Spektren gezeigt.

Zur weiteren Diskussion wird das Modell von ROBERTSON und FERRARI herangezogen, dass die Position der G-Bande und das  $I_D/I_G$ -Verhältnis mit der Strukturevolution von Kohlenstoffen im Kontext der Graphitisierung verknüpft (Abbildung 39a). Dabei beginnt das Modell als Grenzfall größter struktureller Unordnung mit einem tetragonalen, amorphen Kohlenstoff (ta-Kohle), der überwiegend  $sp^3$ -hybridisiert und damit polymerähnlich ist. Der Übergang zur nächst höheren Stufe struktureller Ordnung, dem amorphen Kohlenstoff (a-Kohle) geht einher mit einer zunehmenden  $sp^2$ -Hybridisierung des Materials und der zunehmenden Entstehung von Ringsystemen (5, 6 und 7-gliedrige Ringe). Die strukturelle Evolution vom amorphen Kohlenstoff zum nanokristallinen Graphit (NK-Graphit) ist vor allem durch den vollständigen Verlust  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoffatome gekennzeichnet und durch die Restrukturierung von 5- und 7-gliedrigen Ringen zu 6-Ringen, die sich zu Graphenebenen geringer Ausdehnung zusammenschließen. Graphit als Grenzfall höchster struktureller Ordnung entsteht schließlich durch den Zusammenschluss nanokristalliner Domänen zu ausgedehnten, dreidimensional geordneten Graphitkristalliten.<sup>[251,252]</sup>

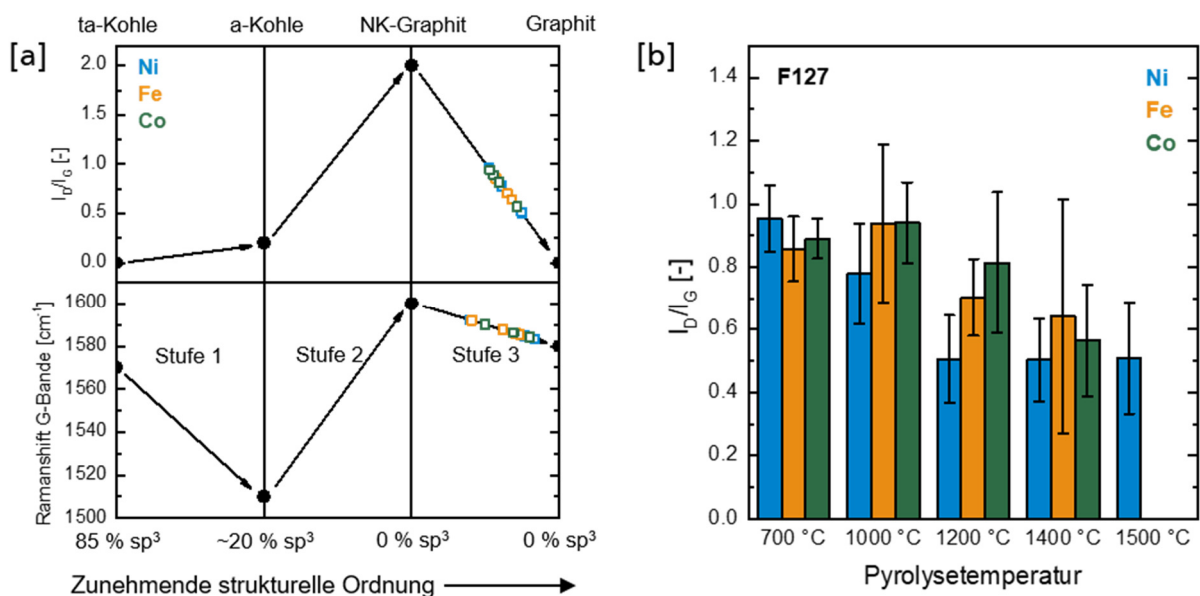


Abbildung 39: [a] Strukturevolutionsmodell von Kohlenstoffen nach ROBERTSON und FERRARI: Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis sowie die Position der G-Bande werden verschiedenen Kohlenstoffstrukturen zugeordnet. Eine Zunahme der strukturellen Ordnung erfolgt von tetragonalem, amorphem Kohlenstoff (ta-Kohle) über amorphen Kohlenstoff (a-Kohle) und nanokristallinen Graphit (NK-Graphit) bis hin zum Graphit. Die Trends gelten in dieser Form für eine Anregungswellenlänge von 514,5 nm, die farbigen Punkte stellen die in dieser Arbeit aus Ramanspektren extrahierten Parameter dar. Adaptiert mit Genehmigung von [251] Copyright 2004 Royal Society. [b]  $I_D/I_G$  Verhältnis der in Anwesenheit eines Graphitisierungskatalysators bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Kohlenstoffe.

Bei der Betrachtung der  $I_D/I_G$  Verhältnisse der mit Ni, Fe oder Co graphitisierten Kohlenstoffe muss zwischen struktureller Ordnung und Inhomogenität unterschieden werden (Abbildung 39b). Strukturelle Ordnung betrachtet die Kohlenstoffstruktur auf einer

---

molekularen Ebene, und wird durch den Wert des  $I_D/I_G$  Verhältnisses wiedergegeben. Die Inhomogenität einer Probe wird durch die Standardabweichung deutlich. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die  $I_D/I_G$  Verhältnisse von Werten um 0,9 bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C auf Werte zwischen 0,5 und 0,65 für eine Pyrolysetemperatur von 1400 °C abfallen. Im Strukturevolutionsmodell nach ROBERTSON und FERRARI befinden sich die untersuchten Kohlenstoffe dementsprechend ausnahmslos im Übergang zwischen nanokristallinem Graphit und Graphit. Die strukturelle Ordnung nimmt also mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu, wobei im Falle der mit Nickel-Graphitisierten Kohlenstoffe bereits bei 1200 °C ein Plateau des  $I_D/I_G$  Verhältnisses erreicht wird, das bei Co und Fe nicht beobachtet wird. In diesem Zusammenhang scheint Ni der aktivste Graphitisierungskatalysator zu sein, da bereits bei 1000 °C ein signifikanter Abfall des  $I_D/I_G$  Verhältnisses beobachtet werden kann, wobei die bei 1000 °C bestimmten  $I_D/I_G$  Werte für Fe und Co noch auf dem Wert der bei 700 °C pyrolysierten Kohlenstoffe stagnieren, und erst bei 1200 °C einen deutlichen Abfall zeigen. Die Inhomogenität der katalytisch graphitisierten Materialien ist bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C gering ausgeprägt, wobei ab 1000 °C bei allen Proben eine mehr oder weniger ausgeprägte Inhomogenität beobachtet werden kann. Die beobachtete Inhomogenität ist eine Konsequenz des Mechanismus der katalytischen Graphitisierung, da nur die Kohlenstoffdomänen, die in direkten Kontakt mit den Metallpartikeln graphitisiert werden, wohingegen alle anderen Domänen ihre amorphe Struktur beibehalten. In diesem Sinne kann der Anstieg der Inhomogenität bei Pyrolysetemperaturen > 700 °C mit dem Einsetzen signifikanter katalytischer Aktivität bei allen drei Graphitisierungskatalysatoren gleichgesetzt werden. Die mittels Ramanspektroskopie erfasste Inhomogenität des Materials kann dabei jedoch lediglich für oberflächennahe Domänen gelten, da die hohe Eigenabsorption der Kohlenstoffmaterialien die Anregung tieferliegender Schichten verhindert. Da die Graphitisierungskatalysatoren Ni, Fe und Co auf die äußere Schicht des zu diesem Zeitpunkt unporösen Carboxylpolymers aufgebracht werden, ist von einem deutlich höherem Graphitisierungsgrad der äußeren Bereiche der Kohlenstoffpartikel auszugehen, wohingegen das Innere der 100 µm großen Partikel weitgehend amorph bleiben dürfte.

Auch die Position der G-Bande spiegelt die mit zunehmender Pyrolysetemperatur stattfindende Strukturevolution der katalytisch graphitisierten Kohlenstoffe von nanokristallinem Graphit hin zu Graphit wider (Abbildung 40a). Beginnend mit Werten um 1590 cm<sup>-1</sup> bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C verschiebt sich die G-Bande hin zu Werten um 1584 cm<sup>-1</sup> (Die G-Bande von Graphit liegt bei 1581 cm<sup>-1</sup>).<sup>[251]</sup> Dies deutet auf eine zunehmende Graphitisierung der Kohlenstoffe mit zunehmender Temperatur hin, wobei die Umwandlung zu Graphit nicht vollständig stattfindet, sondern (insbesondere bei den mit Ni graphitisierten Kohlenstoffen) ab einem bestimmten Grad struktureller Ordnung stoppt. Auch die Position der G-Bande zeigt aufgrund der teils großen Standardabweichung von einer Inhomogenität der Kohlenstoffe, wobei sich keine Abhängigkeit von Pyrolysetemperatur oder Graphitisierungskatalysator erkennen lässt.

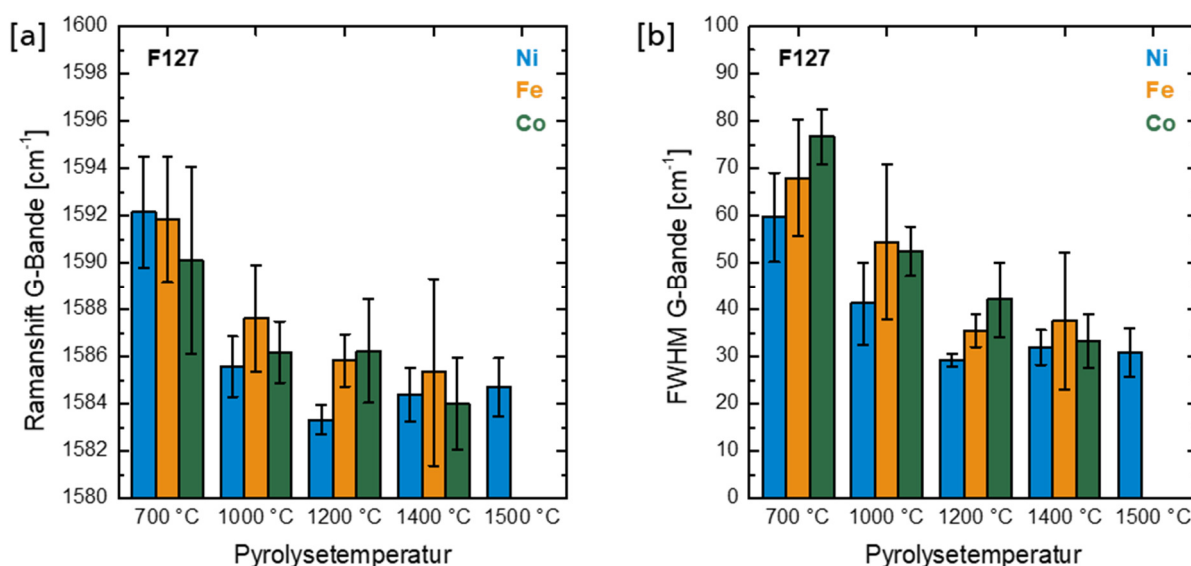


Abbildung 40: [a] Ramanshift der G-Bande der mit Ni, Fe und Co bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe. [b] Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) der G-Bande für die in Anwesenheit eines Graphitisierungskatalysators pyrolysierten Kohlenstoffe.

Die Halbwertsbreite der G-Bande als Maß der strukturellen Ordnung bestätigt ebenfalls die beschriebene Strukturevolution mit zunehmender Pyrolysetemperatur, sie nimmt von Werten zwischen 60 und 80 cm<sup>-1</sup> bei 700 °C um etwa die Hälfte auf Werte zwischen 30 und 40 cm<sup>-1</sup> ab (Abbildung 40b). Auch in diesem Fall ist eine Grenze der Verringerung der Halbwertsbreite bei ca. 30 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, wobei die Halbwertsbreite der G-Bande für Graphit bei ca. 12 cm<sup>-1</sup> liegt.<sup>[251]</sup> Ähnlich wie bei der Betrachtung des I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnisses und der Position der G-Bande lassen sich aus teils hohen Standardabweichungen Rückschlüsse auf die Inhomogenität des Materials ziehen. Für Eisen als Graphitisierungskatalysator scheint diese Inhomogenität besonders ausgeprägt zu sein.

Neben Ramanspektroskopie ist insbesondere Röntgenpulverdiffraktometrie eine geeignete Methode um Informationen über die Kristallinität von Kohlenstoffen zu erhalten. In diesem Zusammenhang zeigt der (002)-Reflex bei ~26 °/2θ die Präsenz einer dreidimensionalen strukturellen Ordnung senkrecht zu den Graphenebenen in graphitischem Kohlenstoff, während die (100)-Reflektion bei ~43 °/2θ im Zusammenhang mit einer dreidimensionalen Ordnung parallel zu den Graphenschichten beobachtet wird.

Die vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe zeigen in den Pulverdiffraktogrammen, unabhängig von der Pyrolysetemperatur lediglich unscharfe, breite Signale mit einem niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis, die bei ca. 24 °/2θ und 44 °/2θ positioniert sind (Abbildung 41a). Dies bestätigt die bereits im Zusammenhang mit der Diskussion der Ramanspektren getroffene Schlussfolgerung, dass die polymerabgeleiteten Kohlenstoffe eine isotrope Struktur aufweisen, und somit thermisch nicht graphitisierbar sind. Die breiten Signale deuten auf eine ungeordnete, röntgenamorphe Struktur hin, die sich vermutlich durch eine willkürliche dreidimensionale Orientierung kleinster Graphitkristallite auszeichnet.<sup>[253]</sup> Die bei der Röntgenpulverdiffraktometrie des vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoffs (PDC-850) beobachteten unscharfen, breiten Signale deuten ebenfalls auf ein ungeordnetes, röntgenamorphes Material hin (Abbildung 105 im Anhang).

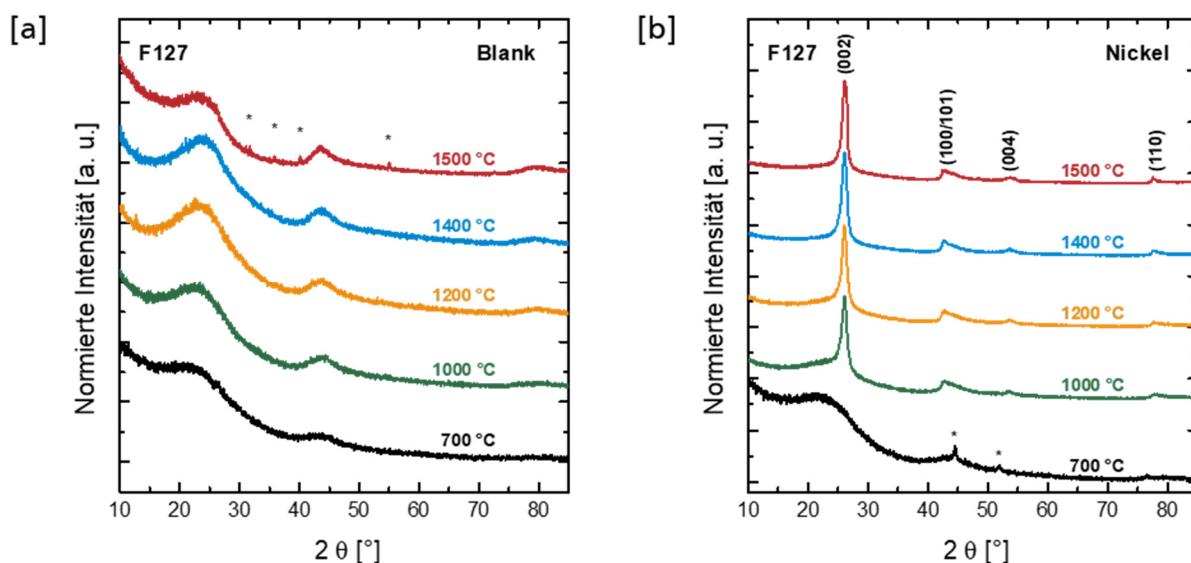


Abbildung 41: [a] Röntgenpulverdiffraktogramme der vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten, zwischen 700 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe. \* Kennzeichnet das Auftreten von Fremdreflexen, die hier Aluminiumoxid zugeordnet werden können (vermutlich vom Pyrolysetiegel stammend). [b] Röntgenpulverdiffraktogramme der in Anwesenheit von Nickel zwischen 700 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe. \* Kennzeichnet Fremdreflexe, die Ni<sup>0</sup>-Rückständen zugeordnet werden können.

Der bei 700 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierte Kohlenstoff zeigt ebenfalls lediglich breite, unscharfe Signale, was darauf hindeutet, dass Nickel erst bei höheren Temperaturen als Graphitisierungskatalysator aktiv ist (Abbildung 41b). Dies wird bestätigt durch die Kohlenstoffe die bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Nickel pyrolysiert wurden, deren Pulverdiffraktogramme deutliche Graphitreflexe bei 26°, ~43°, 54° und 77°/2θ aufweisen. Die Grenztemperatur für eine katalytische Aktivität wird zum einen durch die carbothermale Reduktion von Nickel bestimmt, da der Wechsel zwischen Ni<sup>0</sup> und metastabilen Nickelcarbidspezies eine zentrale Rolle für die katalytische Graphitisierung spielt. Zum anderen werden die Nickelnanopartikel nach ihrer Reduktion meist mit einer mehrlagigen Graphitschicht umschlossen, die durch den im Vergleich zu Graphit höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ni bei einer Grenztemperatur gesprengt wird, und die somit freigegeben Nickelpartikel durch die Kohlenstoffmatrix migrieren können. Das Einsetzen einer signifikanten Graphitisierungsaktivität von Nickel wurde bei Temperaturen > 800 °C beobachtet.<sup>[232]</sup> Grundsätzlich bestätigt sich damit der mit Ramanspektroskopie beobachtete Trend, dass mit steigender Pyrolysetemperatur in Anwesenheit von Nickel eine zunehmende strukturelle Ordnung erzielt werden kann.

Im Gegensatz zu den mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffen, zeigen sowohl die in Anwesenheit von Fe als auch die mit Co pyrolysierten Kohlenstoffe bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C eine scharfe (002)-Reflektion (Abbildung 42). Diese weist in beiden Fällen jedoch nur eine geringe Intensität verglichen mit dem amorphen Untergrund auf (breites Signal zwischen 15° und 30°/2θ) was auf einen eher geringen Graphitanteil der Kohlenstoffmatrix hinweist. In der Literatur wird für den Einsatz der Graphitisierungsaktivität von Fe eine Temperatur von 715 °C angegeben, wohingegen die Grenztemperatur für Cobalt im Gegensatz zu den hier beobachteten Ergebnissen mit 800 °C angegeben wird.<sup>[232]</sup> Analog zu den mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffen, können mit zunehmender Pyrolysetemperatur schärfere Reflektionen (z.B. (100/101)) und im Allgemeinen ein steigendes Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet werden. Sowohl die mit Fe als auch die mit Co graphitisierten Kohlenstoffe zeigen auch nach der Säurewäsche auffallend viele Fremdreflexe, die

Eisencarbiden bzw.  $\text{Co}^0$  zugeordnet werden können, was im Hinblick auf den Einsatz als metallfreie Katalysatoren problematisch ist.

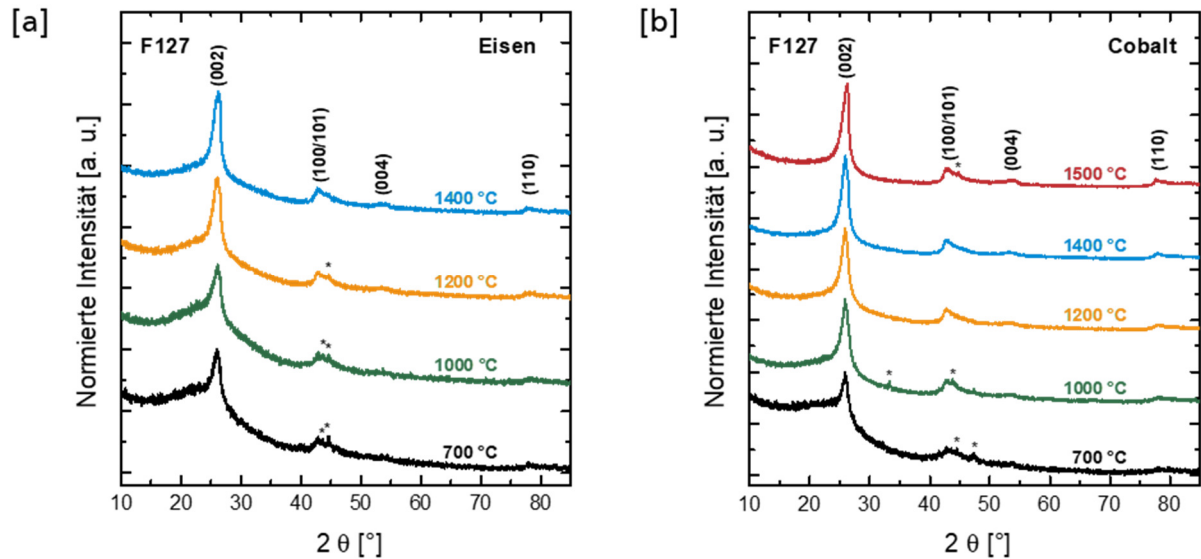


Abbildung 42: [a] Röntgenpulverdiffraktogramme der vom mit Eisen beladenen, vom Carboxylpolymer abgeleiteten, zwischen 700 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe. \* Kennzeichnet das Auftreten von Fremdreflexen, die hier elementarem Eisen und verschiedenen Eisencarbiden zugeordnet werden können. [b] Röntgenpulverdiffraktogramme der mit Cobalt zwischen 700 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffe. \* Kennzeichnet Fremdreflexe, die  $\text{Co}^0$ -Rückständen zugeordnet werden können.

Bei genauerer Betrachtung der (002)-Reflektion des mit Nickel graphitisierten Materials fällt auf, dass bei einer Pyrolysetemperatur von 1500 °C eine zweite Graphitphase auftritt, die sich in einer zu höheren Bragg-Winkeln verschobenen Schulter manifestiert (Abbildung 43a). Diese Schulter ist kein Messartefakt, sie tritt ebenso in der (004)-Reflektion auf. Sowohl (002) als auch (004)-Reflex repräsentieren Netzebenenscharen, die aus den gestapelten Graphenebenen gebildet werden. Im Vergleich mit der (002)-Reflektion einer Graphit-2H Referenz ( $26,54^\circ/2\theta$ ) zeigt sich, dass die zusätzliche Graphitphase einen geringeren Netzebenenabstand aufweist, der näher am Netzebenenabstand der Graphitreferenz liegt, als die bei niedrigeren Temperaturen mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffe. Eine solche Aufspaltung des (002)-Reflexes wurde bislang selten in der Literatur beobachtet, lediglich ALAFERDOV *et al.* erhielten ähnliche Beugungsmuster bei der Untersuchung von mittels Ultraschall partiell exfoliertem Graphit.<sup>[242]</sup> Dasselbe Phänomen lässt sich ebenso bei dem Kohlenstoff beobachten, der in Anwesenheit von Co bei 1500 °C graphitisiert wurde. Auch hier ist im Vergleich mit den bei geringeren Temperaturen synthetisierten Kohlenstoffen das Auftreten einer weiteren Graphitphase zu beobachten, deren Netzebenenabstand näher an der Graphitreferenz liegt. Im Falle der mit Fe graphitisierten Kohlenstoffe lässt sich das Auftreten einer zweiten Graphitphase höherer struktureller Ordnung bei erhöhten Temperaturen nicht zweifelsfrei nachweisen, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Pyrolysetemperatur 1400 °C nicht überstieg. Das Auftreten einer weiteren Graphitphase kann jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden, da die (002)-Reflexe der mit Fe graphitisierten Kohlenstoffe über den gesamten Temperaturbereich sehr breit sind (Abbildung 106 im Anhang).



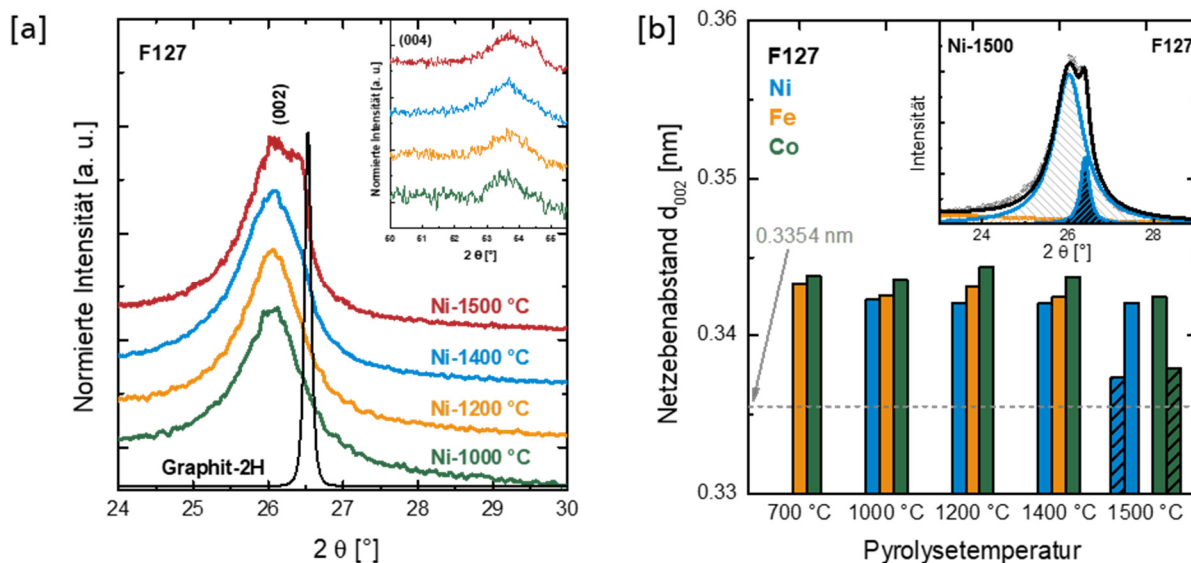


Abbildung 43: [a] Vergleich der (002) Reflexe der mit Ni graphitisierten Kohlenstoffe mit einer Graphit-2H Referenz. Eingebettet: Vergleich der (004) Reflexe der mit Ni-graphitisierten Kohlenstoffe. [b] Netzebenenabstand  $d_{002}$  der Graphenebenen in dem mit Ni, Co und Fe bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffen. Aufgrund der Schultern im (002)-Reflex der mit Ni und Co bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffe, wurden zwei Lorentzfunktionen für die Anpassung des (002) Reflexes verwendet, sodass jeweils zwei Beiträge für diese Materialien bei 1500 °C ausgewertet wurden. Zusätzlich gezeigt ist der Netzebenenabstand von Graphit von 0,3354 nm.

Über eine Kurvenanpassung des (002)-Reflexes kann der genaue Bragg-Winkel der Reflexion, und damit der Netzebenenabstand der graphitischen Domänen bestimmt werden (Abbildung 43b). In diesem Zusammenhang zeigt sich, dass der Netzebenenabstand unabhängig von der Pyrolysetemperatur und vom verwendeten Graphitisierungskatalysator zwischen 0,342 und 0,344 nm liegt. Dieser Wert ist deutlich höher als der in reinem Graphit beobachtete Netzebenenabstand (0,3354 nm), und weist darauf hin, dass durch katalytische Graphitisierung hinsichtlich ihrer dreidimensionalen, strukturellen Ordnung eher unvollkommene graphitische Phasen entstehen. In der Literatur wurde bei der katalytischen Graphitisierung von Resorcinol/Formaldehyd Aerogele mit Ni, Fe, Co und Chrom ein ähnliches Verhalten beobachtet, bei dem sich die Netzebenenabstände selbst bei Temperaturen von 1800 °C nicht signifikant dem Netzebenenabstand von reinem Graphit annäherten.<sup>[230]</sup> Im Gegensatz dazu stehen die hier beobachtete zusätzliche Graphitphase in den mit Ni und Co bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen, die einen reinem Graphit deutlich ähnlicheren Netzebenenabstand (0,337 nm (Ni) und 0,338 nm (Co)) aufweisen.

Durch mathematische Anpassung können zudem die Halbwertsbreiten der (002) sowie der (100)-Reflektion bestimmt werden, wobei über die Debye-Scherrer-Gleichung die Kristallitgrößen senkrecht zu den Graphenebenen (Stapelhöhe,  $L_c$ ) und parallel zu den Graphenebenen  $L_a$  zugänglich sind.

Die Stapelhöhe der Graphenebenen  $L_c$  in den katalytisch graphitisierten Kohlenstoffen scheint abhängig vom verwendeten Graphitisierungskatalysator zu sein, jedoch weitgehend unabhängig von der Pyrolysetemperatur (Abbildung 44a). Während mit Fe und Co graphitisierte Kohlenstoffe  $L_c$  Werte zwischen ~5 und ~6 nm aufweisen, liegt die Kristallitgröße bei den mit Nickel graphitisierten Materialien zwischen 8 und 9 nm. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Netzebenenabstände ergeben sich dementsprechend für die in Anwesenheit von Fe und Co pyrolysierten Kohlenstoffe Graphitdomänen in denen zwischen 14 und 18 Graphenebenen gestapelt sind, wohingegen mit Nickel graphitisierte Kohlenstoffe Graphitpakete von 23 - 28 gestapelten Graphenschichten aufweisen. Im starken



Gegensatz dazu steht erneut die im Falle der in Anwesenheit von Ni und Co bei 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe beobachtete zweite Graphitphase, die aufgrund ihrer geringen Halbwertsbreite Kristallitgrößen senkrecht zu den Graphenschichten von 33 nm (Ni) bzw. 34 nm (Co) aufweisen. Aus dieser Kristallitgröße ergibt sich eine Stapelhöhe von 98 Graphenschichten für den bei 1500 °C mit Ni graphitisierten Kohlenstoff, und eine Höhe von 100 Graphenschichten für das mit Co bei 1500 °C synthetisierte Material. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die mathematische Anpassung der Reflexe fehlerbehaftet ist, da die gerätebedingte Linienverbreiterung sowie Winkelabweichungen durch Röntgenabsorption vernachlässigt wurden. In diesem Sinne sind die hier aufgeführten Parameter nicht als absolut anzusehen, sondern sollten lediglich für den Vergleich der Materialien genutzt werden.<sup>[254]</sup> Trotz dieser Defizite werden in der Literatur für die katalytische Graphitisierung von Resorcinol basierten Aerogelen ähnliche  $L_c$ -Werte angegeben, für Fe und Co bei einer Graphitisierungstemperatur von 1400 °C zwischen 5 und 6 nm, während für Ni bei 1400 °C eine Stapelhöhe von 7 nm bestimmt wird. Bei Anwendung einer Graphitisierungstemperatur von 1800 °C in Verbindung mit Ni als Graphitisierungskatalysatoren wurde in der Literatur jedoch keine Aufspaltung der (002)-Reflektion beobachtet; der  $L_c$ -Wert stagnierte bei 7 nm.<sup>[230]</sup>

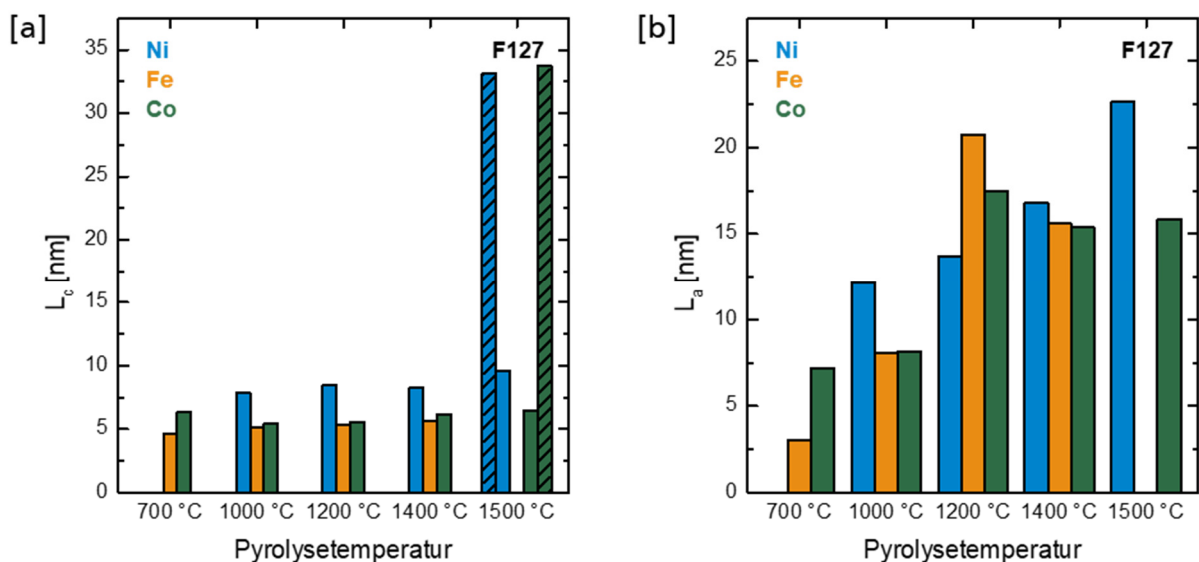


Abbildung 44: [a] Kristallitgröße senkrecht zu den Graphenebenen  $L_c$  in mit Ni, Fe und Co bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffen. Aufgrund der Schultern im (002)-Reflex der mit Ni und Co bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffe, wurden zwei Lorentzfunktionen für die Anpassung des (002) Reflexes verwendet, sodass jeweils zwei Beiträge für diese Materialien bei 1500 °C ausgewertet wurden (mit und ohne Schraffierung). [b] Kristallitgröße parallel zu den Graphenebenen  $L_a$  in mit Ni, Fe und Co bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffen.

Die Kristallitgröße parallel zu den Graphenebenen der katalytisch graphitisierten Kohlenstoffe ist sowohl abhängig vom Graphitisierungskatalysator, als auch abhängig von der Pyrolysetemperatur (Abbildung 44b). Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Ausdehnung der graphitischen Domänen parallel zu den Graphenschichten mit der Pyrolysetemperatur zunimmt, im Fall von Nickel von 12 nm bei 1000 °C auf 23 nm bei 1500 °C. Die Ausbildung einer zweiten Graphitphase höherer struktureller Ordnung in der Region der (100)-Reflektion kann für das bei 1500 °C pyrolysierte Material jedoch nicht beobachtet werden. Ähnliche Trends lassen sich auch bei Nutzung von Fe und Co als Graphitisierungskatalysatoren ableiten, wobei die Kristallitgröße  $L_c$  nicht monoton ansteigt, sondern bei 1200 °C ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum ist vermutlich ein Artefakt der mathematischen Anpassung der Pulverdiffraktogramme, dass durch die Anwesenheit von Fremdreflexen im Bereich um  $\sim 43^\circ/2\theta$  leicht verfälscht werden kann. Zudem wurde, wie bereits erwähnt, die

---

gerätebedingte Linienverbreiterung vernachlässigt. Fe als Graphitisierungskatalysator steigert die Kristallitgröße von 3 nm bei 700 °C auf 16 nm bei 1400 °C, während die Graphitdomänen in Anwesenheit von Co zwischen 700 und 1500 °C von 7 auf 16 nm anwachsen.

Wird die thermische Graphitisierung anisotroper Kohlenstoffe betrachtet fällt auf, dass mit zunehmender Graphitisierungstemperatur sowohl  $L_c$  als auch  $L_a$  zunehmen, während  $d_{002}$  sich immer weiter dem Netzebenenabstand von Graphit annähert.<sup>[219]</sup> Dieses Verhalten kann bei den hier betrachteten Kohlenstoffen nicht beobachtet werden, da nur  $L_a$  in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur wächst, wohingegen  $L_c$  und  $d_{002}$  weitgehend unabhängig von der Pyrolysetemperatur sind (mit Ausnahme der mit Ni und Co bei 1500 °C pyrolysierten Materialien). Eine naheliegende Interpretation dieser Beobachtung unter Berücksichtigung des Mechanismus der katalytischen Graphitisierung wäre, dass  $L_c$  von der Partikelgröße der Graphitisierungskatalysatoren determiniert wird, und  $L_a$  von der Länge des Migrationsweges des Metallpartikels in der Kohlenstoffmatrix (genauer: Die Länge, die der Graphitisierungskatalysator in der Kohlenstoffmatrix zurücklegt, ohne Defekte zu erzeugen). Dies würde gleichzeitig bedeuten, dass die Größe der katalytisch aktiven Metallpartikel über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt, während die Länge des Migrationsweges mit der Pyrolysetemperatur zunimmt. Der von der Pyrolysetemperatur unabhängige Netzebenenabstand suggeriert einerseits, dass die graphitischen Domänen, unabhängig von der Temperatur, immer über denselben Mechanismus gebildet werden. Andererseits scheint die Pyrolysetemperatur noch nicht auszureichen, um die Bildung einer höheren strukturellen Ordnung (Verkleinerung der Netzebenenabstände) thermisch zu induzieren.

Die im Falle der mit Ni und Co bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffe zusätzlich beobachteten Graphitphasen höherer struktureller Ordnung könnten auf ein Schmelzen der Graphitisierungskatalysatoren zurückgeführt werden. Die makroskopische Schmelzpunkte sowohl von Ni (1455 °C<sup>[255]</sup>) als auch von Co (1495 °C<sup>[256]</sup>) liegen zwischen 1400 und 1500 °C wobei ein Einfluss des Aggregatzustandes der Graphitisierungskatalysatoren auf die Größe und dreidimensionale Ordnung der gebildeten graphitischen Domänen nicht ausgeschlossen werden kann.

Um die Oxidationsbeständigkeit als Konsequenz der katalytischen Graphitisierung sowie den Massenanteil graphitischer Domänen im Verhältnis zu verbleibenden amorphen Domänen zu untersuchen, werden TPO (temperaturprogrammierte Oxidation) – Experimente herangezogen. Die temperaturprogrammierte Oxidation der vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffe ergibt in der Form sehr ähnliche Profile der 1. Ableitung der Massenverlustkurven (Abbildung 45a). Es wird jeweils ein Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit beobachtet, das sich mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu höheren Temperaturen verschiebt. Eine Ausnahme stellt der bei 1400 °C synthetisierte Kohlenstoff dar, der eine geringere *Onset*-Temperatur (Temperatur, bei der die Oxidation des Kohlenstoffes beginnt) als die bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen hergestellten Proben aufweist. Der Anstieg der Oxidationsbeständigkeit der in Abwesenheit eines Graphitisierungskatalysators pyrolysierten Kohlenstoffe (von 422 °C auf 520 °C für die Pyrolysetemperaturen von 700 bzw. 1200 °C) ist auf eine erhöhte strukturelle Ordnung der Materialien zurückzuführen. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Ramanspektroskopie, die zwar keine Ausbildung einer weitreichenden dreidimensionalen Ordnung mit zunehmender Pyrolysetemperatur belegen konnten, aber dennoch einen erhöhten Anteil von 6-gliedrigen Kohlenstoffringen nahelegte. Auch in Abwesenheit einer dreidimensionalen strukturellen Ordnung werden scheinbar auf diesem Weg Defekte abgebaut, die schließlich bei der temperaturprogrammierten Oxidation nicht mehr als Startpunkt für die Kohlevergasung zur Verfügung stehen. Der anschließende Abfall der *Onset*-Temperatur für das bei 1400 °C

pyrolysierte Material kann mit den vorhandenen Daten nicht erklärt werden. Der durch Pyrolyse des Präkursorpolymers bei 850 °C gewonnene Kohlenstoff zeigt ein den vom Carboxylpolymer abgeleiteten Kohlenstoffen sehr ähnliches Profil. Die Onset-Temperatur des vom Präkursorpolymer abgeleiteten Kohlenstoffes (471 °C) liegt aufgrund der angewendeten Pyrolysetemperatur erwartungsgemäß zwischen den Onset-Temperaturen der aus dem Carboxylpolymer durch Pyrolyse bei 700 bzw. 1000 °C (422,3 °C für Blank-700 bzw. 501 °C für Blank-1000) gewonnen Kohlenstoffen (Abbildung 107 im Anhang).

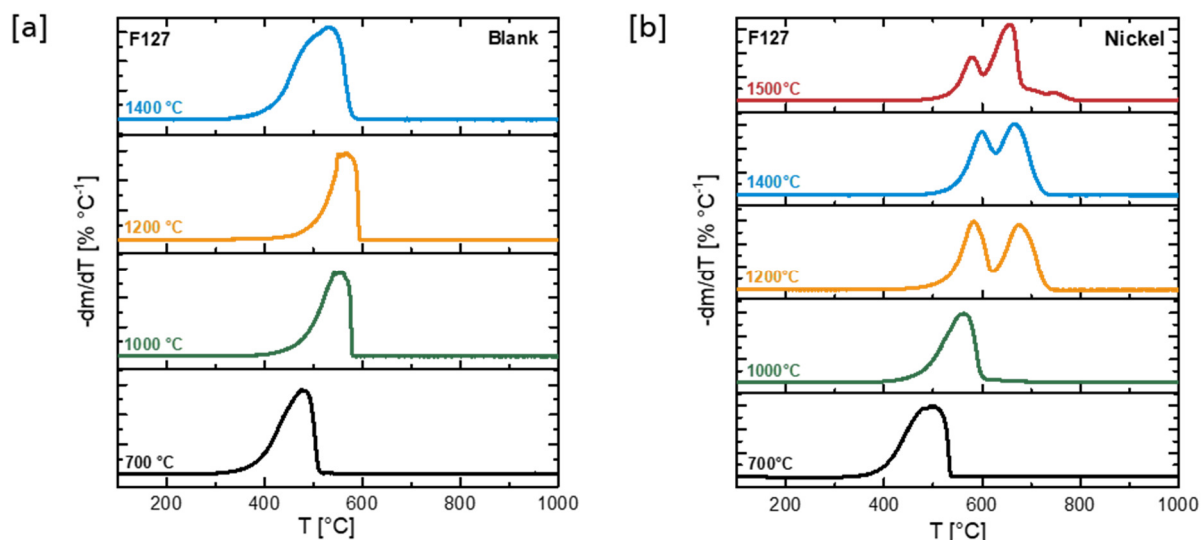


Abbildung 45: [a] Temperaturprogrammierte Oxidation der vom unbeladenen Carboxylpolymer abgeleiteten, bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Kohlenstoffe. [b] Temperaturprogrammierte Oxidation der in Anwesenheit von Ni bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Kohlenstoffe.

Die mit Nickel bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe weisen mit Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 700 auf 1200 °C ebenso eine starke Erhöhung der Onset-Temperatur von 431 °C auf 552 °C auf (Abbildung 45b). Ab einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C stagniert die Onset-Temperatur bei Werten um 550 °C. Die erste Ableitung der Massenverlustkurve weist bei der TPO-Analyse der bei 700 und 1000 °C pyrolysierten Kohlenstoffe lediglich ein Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit auf, wohingegen eine Aufspaltung des Profils in zwei Maxima ab einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C beobachtet werden kann. Diese Aufspaltung kann als Hinweis auf die Existenz zweier Kohlenstoffspezies mit geringer und hoher Oxidationsbeständigkeit dienen, die sich in der Kinetik der Kohlevergasung unterscheiden. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur nimmt der Massenanteil der Kohlenstoffspezies hoher Oxidationsbeständigkeit zu, von 53 Gew.-% bei 1200 °C auf 69 Gew.-% bei dem bei 1500 °C mit Ni graphitisierten Material. Die Kohlenstoffspezies geringer und hoher Oxidationsbeständigkeit sind vermutlich amorphen bzw. graphitischen Kohlenstoffdomänen zuzuordnen. Der Mechanismus der katalytischen Graphitisierung bedingt, dass Domänen, die mit dem Graphitisierungskatalysator in Kontakt kommen, graphitisiert werden, und die Teile der isotropen Kohlenstoffmatrix, die nicht mit den Katalysatorpartikeln in Berührung kommen, amorph bleiben. Auf diese Weise bilden sich durch katalytische Graphitisierung Hybridmaterialien, die sowohl zusammenhängende graphitische als auch amorphe Domänen aufweisen. Die Aufspaltung der ersten Ableitung der Massenverlustkurve findet vermutlich dann statt, wenn sich ausgedehnte, abgegrenzte graphitische Domänen gebildet haben. Dies ist erst ab einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C der Fall, unterhalb ist der Massenanteil der graphitischen Kohlenstoffdomänen noch zu gering.

Ähnlich wie die mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffe, zeigen auch die in Anwesenheit von Eisen bzw. Cobalt pyrolysierten Kohlenstoffe einen steilen Anstieg der Onset-Temperatur

(von 418 °C auf 516 °C für Fe als Graphitisierungskatalysator; von 377 °C auf 540 °C für mit Co graphitisierte Kohlenstoffe) wenn die Pyrolysetemperatur der Materialien von 700 auf 1200 °C erhöht wird (Abbildung 46). Ab einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C können nur noch insignifikante Änderungen der Onset-Temperatur beobachtet werden. Die Pyrolysetemperatur von 1200 °C stellt sich auch bei den mit Fe bzw. Co graphitisierten Kohlenstoffen als Grenztemperatur heraus, bei der eine Aufspaltung der ersten Ableitung der Massenverlustkurve festgestellt wird. Dabei weisen die mit Fe graphitisierten Materialien bei einer Pyrolysetemperatur von 1200 °C einen Massenanteil von 33 Gew.-% der Kohlenstoffspezies hoher Oxidationsbeständigkeit auf, der bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1400 °C auf 67 Gew.-% steigt. Die in Anwesenheit von Co bei 1200 und 1400 °C pyrolysierten Materialien weisen Anteile von 53 Gew.-% bzw. 56 Gew.-% der Kohlenstoffspezies hoher Oxidationsbeständigkeit auf. Da die Oxidation der beiden Kohlenstoffspezies bei einer Pyrolysetemperatur von 1400 °C sowohl bei Fe als auch bei Co stark überlappt, wird der Massenanteil der Kohlenstoffspezies hoher Oxidationsbeständigkeit durch die hier genutzte Bestimmungsmethode bei diesen Materialien jedoch vermutlich signifikant unterschätzt. Insgesamt zeigen alle in Anwesenheit eines Graphitisierungskatalysators über 1200 °C pyrolysierten Kohlenstoffe Anzeichen von ausgedehnten, voneinander abgegrenzten Domänen von graphitischem und amorphem Kohlenstoff, wobei der Massenanteil des graphitischen Kohlenstoffs mit zunehmender Pyrolysetemperatur steigt.

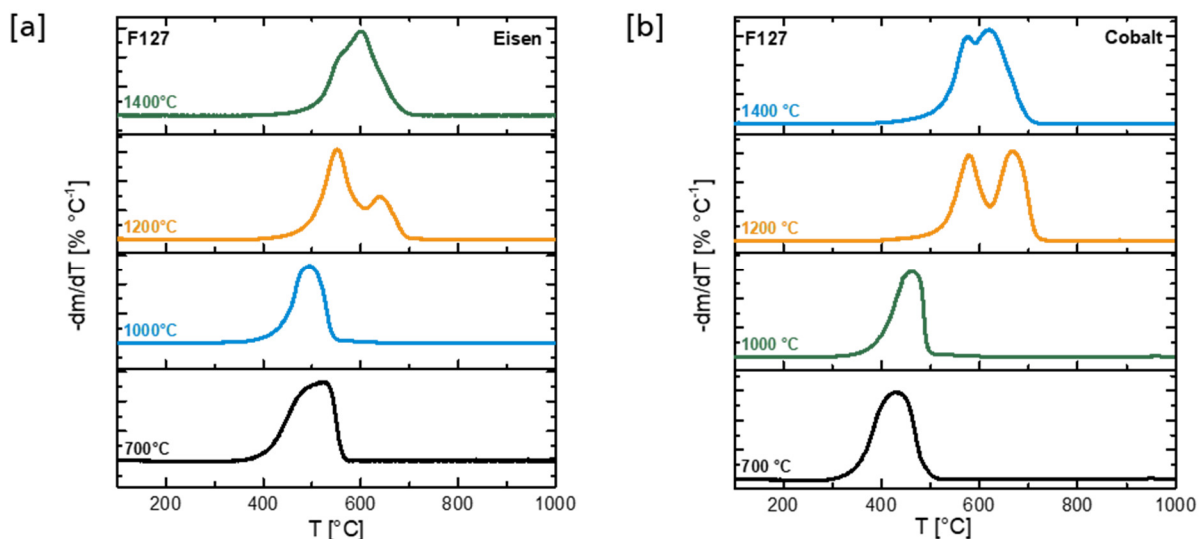


Abbildung 46: [a] Temperaturprogrammierte Oxidation der mit Eisen bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe. [b] Temperaturprogrammierte Oxidation der mit Cobalt bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der mit Ni bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe zeigen unabhängig von der Pyrolysetemperatur sowohl ausgedehnte graphitische als auch amorphe Domänen (Abbildung 47). Dabei zeichnen sich die graphitischen Domänen durch die für katalytisch graphitisierte Kohlenstoffe typische ungeordnete Mesostruktur aus, in der Bänder von graphitischem Kohlenstoff ineinander verwoben sind.<sup>[228,230,231,237]</sup> Die ungeordnete graphitische Mesostruktur, die mit hoher Wahrscheinlichkeit Konsequenz der willkürlichen Migration des Graphitisierungskatalysators durch die Kohlenstoffmatrix ist, legt bereits einen großen Defektreichtum der graphitischen Domänen nahe, da Krümmungen und Wölbungen in graphitischen Domänen nur in Präsenz von Defekten realisiert werden können. Die beobachtete Hybridstruktur aus amorphen und graphitischen Domänen bestätigt die Resultate der Ramanspektroskopie sowie der TPO-Analysen. Ramanspektroskopie legte nahe, dass in Anwesenheit von Nickel bei



Pyrolysetemperaturen zwischen 700 und 1200 °C eine signifikante Strukturevolution stattfindet, wohingegen zwischen 1200 und 1500 °C Strukturen entstehen, die via Ramanspektroskopie im Grunde genommen ununterscheidbar sind. Die TEM Aufnahmen zeigen jeweils die Präsenz von amorphen und graphitischen Bereichen bei mit Nickel zwischen 1200 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen, was einerseits die signifikante D-Bande in den entsprechenden Ramanspektren erklärt, und andererseits die Ähnlichkeit von Parametern wie des  $I_D/I_G$ -Verhältnisses, der Position der G-Bande sowie der Halbwertsbreite der G-Bande erklärt. Zudem können die TEM-Aufnahmen auch die teils hohe Inhomogenität der Proben erklären: Je nachdem, an welcher Position der Probe ein Ramanspektrum aufgenommen wird, werden dabei graphitische, amorphe oder hybride amorphe/graphitische Kohlenstoffdomänen angeregt, was zu einer starken Streuung der aus den Ramanspektren extrahierten Parametern führt. Weiterhin kann mit den TEM Aufnahmen auch die bei der TPO-Analyse beobachtete Aufspaltung der ersten Ableitung der Massenverlustkurve erklärt werden, die vermutlich durch eine kinetische Differenzierung der voneinander abgegrenzten amorphen und graphitischen Domänen der zwischen 1200 und 1500 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Kohlenstoffe entsteht. In diesem Zusammenhang muss verdeutlicht werden, dass in diesem Temperaturbereich zwar mittels Ramanspektroskopie keine weitere Strukturevolution festzustellen war, die TPO-Analysen jedoch beweisen, dass es zu einer signifikanten Verschiebung der Massenanteile von amorphen und graphitischen Domänen zugunsten des graphitischen Kohlenstoffes kommt.

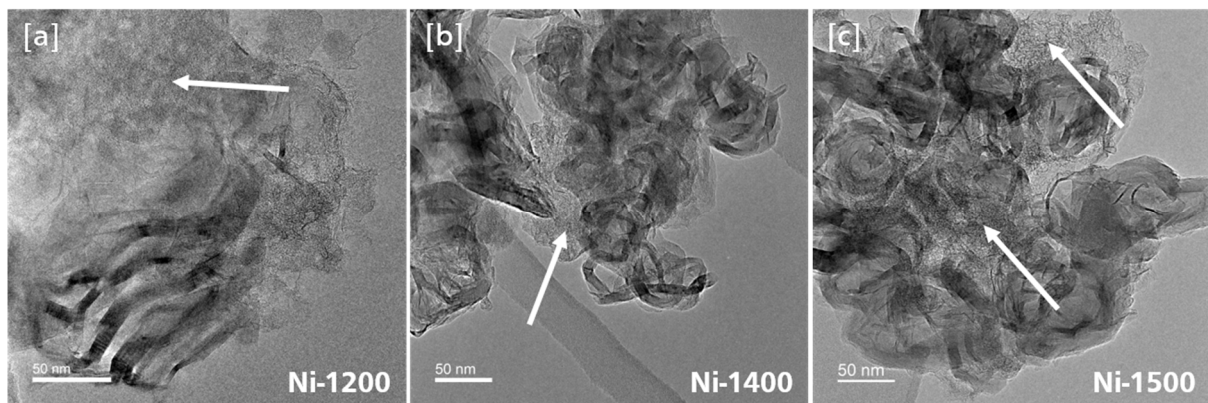


Abbildung 47: TEM Aufnahmen von mit Nickel bei [a] 1200, [b] 1400 und [c] 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen. Die weißen Pfeile kennzeichnen jeweils amorphe Kohlenstoffdomänen. Graphitische Domänen sind an den dunklen Bandstrukturen zu erkennen.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die amorphen Domänen der Hybrid-Materialien zu großen Teilen aus willkürlich orientierten, oft stark gekrümmten Graphenlagen bestehen, wobei meist jeweils nur 2-3 Lagen parallel angeordnet sind (Abbildung 48a). Die graphitischen Domänen bestehen dagegen bei den bei 1200 und 1400 °C mit Ni graphitisierten Kohlenstoffen aus größeren Paketen von 12 - bis 50 parallel angeordneten Graphenebenen, die teils mehrere dutzend Nanometer lang sind. Diese Werte liegen in derselben Größenordnung der über Röntgenpulverdiffraktometrie aus  $L_c$  ermittelten Stapelhöhen, wobei für mit Nickel graphitisierte Kohlenstoffe durchschnittlich 25 parallel gestapelte Graphenebenen ermittelt wurden (Abbildung 48b und c).

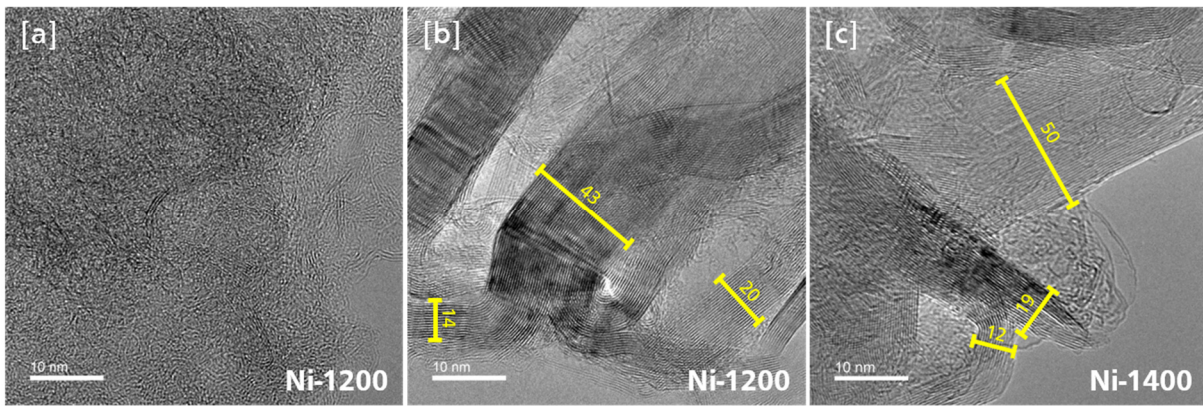


Abbildung 48: TEM Aufnahmen von mit Nickel bei 1200 und 1400 °C graphitisierten Kohlenstoffen. [a] Amorphe Domäne des in Anwesenheit von Ni bei 1200 °C pyrolysierten Kohlenstoffes. [b] Graphitische Domäne des bei 1200 °C in Anwesenheit von Ni graphitisierten Kohlenstoffes, die gelben Markierungen geben die Anzahl der Graphenebenen im Markierten Bereich an. [c] Graphitische Domäne des bei 1400 °C mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffes. Die gelben Markierungen geben die Anzahl der Graphenebenen im markierten Bereich an.

Im Einklang mit den XRD-Ergebnissen können zusätzlich zu Graphitbändern mit geringer Stapelhöhe, in dem Kohlenstoff der mit Nickel als Graphitisierungskatalysator bei 1500 °C pyrolysiert wurde, auch Kristallite mit deutlich größerer Ausdehnung beobachtet werden. Der in Abbildung 49a markierte Bereich würde bei einer Dicke von 56 nm einer Stapelhöhe von 166 Graphenlagen entsprechen.

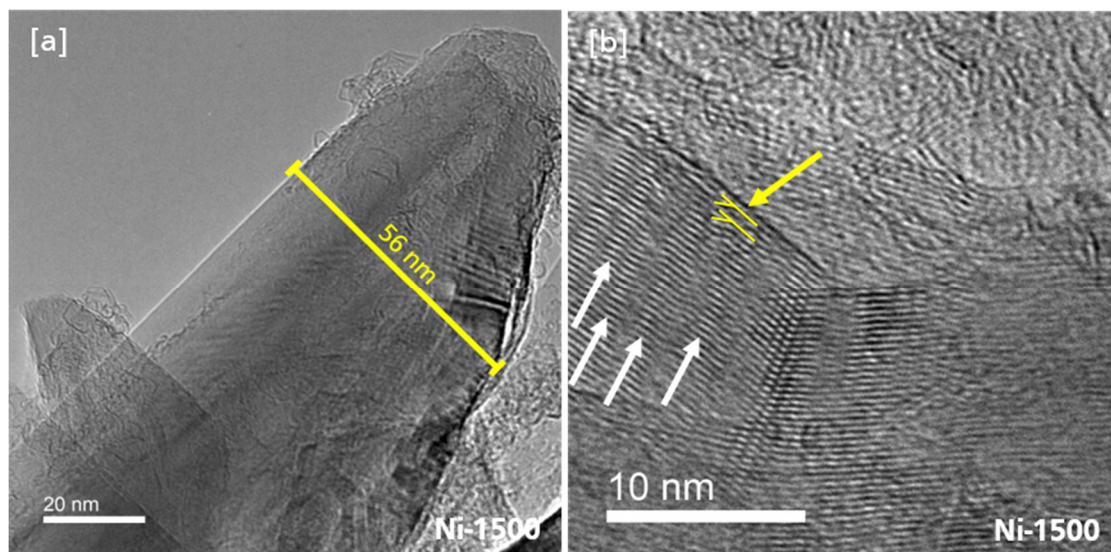


Abbildung 49: TEM Aufnahmen von mit Nickel bei 1500 °C graphitisiertem Kohlenstoff. [a] Graphitische Domäne mit Kristallit großer Stapelhöhe. [b] Graphitische Domäne mit Defekten. Der gelbe Pfeil markiert zwei Defekte von Aufspaltenden bzw. Verschmelzenden Graphenebenen, die weißen Pfeile markieren wellenartige Verkrümmungen des Graphitbandes.

Der direkte Vergleich von TEM-Aufnahmen mit XRD-Ergebnissen ist allerdings schwierig, da TEM natürlich lediglich schlaglichtartige Eindrücke stark begrenzter Bereiche der Probe liefert, wohingegen über XRD als Bulk-Methode Durchschnittswerte für die gesamte Probe zugänglich sind. Darüber hinaus ist die Vergleichbarkeit einerseits aufgrund der bereits diskutierten Defizite der XRD-Auswertung, andererseits aber auch aufgrund des hohen Defektreichtums der Graphitbänder nur bedingt gegeben. Dies wird deutlich bei der genauen Betrachtung der Graphitbänder, in denen wellenförmige Verformungen sowie das Aufspalten und Verschmelzen einzelner Graphenebenen beobachtet werden kann (Abbildung 49b). Diese



---

Defekte sind in den TEM-Aufnahmen schwer zu lokalisieren, dennoch begrenzen sie die mittels XRD analysierten Kristallite. Dies wird deutlich beim Vergleich der Kristallitgrößen parallel zur Achse der Graphenebenen ( $L_c$ ): Obwohl die TEM-Aufnahmen Graphitdomänen mit mehreren Dutzend Nanometer Länge suggerieren, liegt die über XRD bestimmte Kristallitgröße  $L_a$  für die zwischen 1200 und 1500 °C mit Nickel graphitisierten Kohlenstoffe lediglich zwischen 14 und 23 nm. Gleiches gilt letztlich auch für die mittels XRD berechneten Netzebenenabstände, die vermutlich ebenfalls aufgrund des beobachteten Defektreichtums der Graphitbänder deutlich vom Netzebenenabstand von reinem Graphit abweichen.

## **5.6. Einfluss der Voroxidation auf die Eigenschaften polymerabgeleiteter Kohlenstoffe**

Bevor die mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffe als heterogene Katalysatoren in der Ethanol ODH zum Einsatz kommen, werden sie in synthetischer Luft für 72 h bei 380 °C voroxidiert (die Voroxidation wurde in der Dissertation von Stefan Prosch detailliert untersucht.), um einerseits amorphen Kohlenstoff zu entfernen, und andererseits Sauerstoffoberflächenoxide einzuführen. Dabei soll letztendlich Zugänglichkeit zu in der amorphen Kohlenstoffmatrix eingeschlossenen, defektreichen Graphitkristalliten geschaffen werden, wobei die Graphitkristallite nicht signifikant beschädigt werden dürfen. Um den Erfolg dieser Transformation zu überprüfen, werden mit Ni bei 1400 und 1500 °C graphitisierte Kohlenstoffe voroxidiert, durch  $N_2$ -Physisorption, TPO, Ramanspektroskopie, XRD, REM und TEM charakterisiert und die Materialeigenschaften jeweils mit den nicht oxidierten Kohlenstoffen verglichen.

Im Falle des bei 1400 °C in Anwesenheit von Ni graphitisierten Kohlenstoffes ist die allgemeine Form der  $N_2$ -Sorptionsisotherme vor und nach der Oxidation sehr ähnlich (Abbildung 50a). Der größte Unterschied ist eine deutlich erhöhte  $N_2$  Aufnahme des voroxidierten Kohlenstoffes im Bereich  $0,05 > p/p_0$ , was auf einen deutlichen Anstieg der Mikroporosität hinweist. Die höhere Mikroporosität spiegelt sich in einer deutlich höheren spezifischen Oberfläche wider, die mit der Voroxidation von  $171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  steigt. Die Erzeugung von Mikroporen geht ebenso mit einem Anstieg im Porenvolumen einher, was von  $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für den unbehandelten Kohlenstoff auf  $0,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für das voroxidierte Material ansteigt.

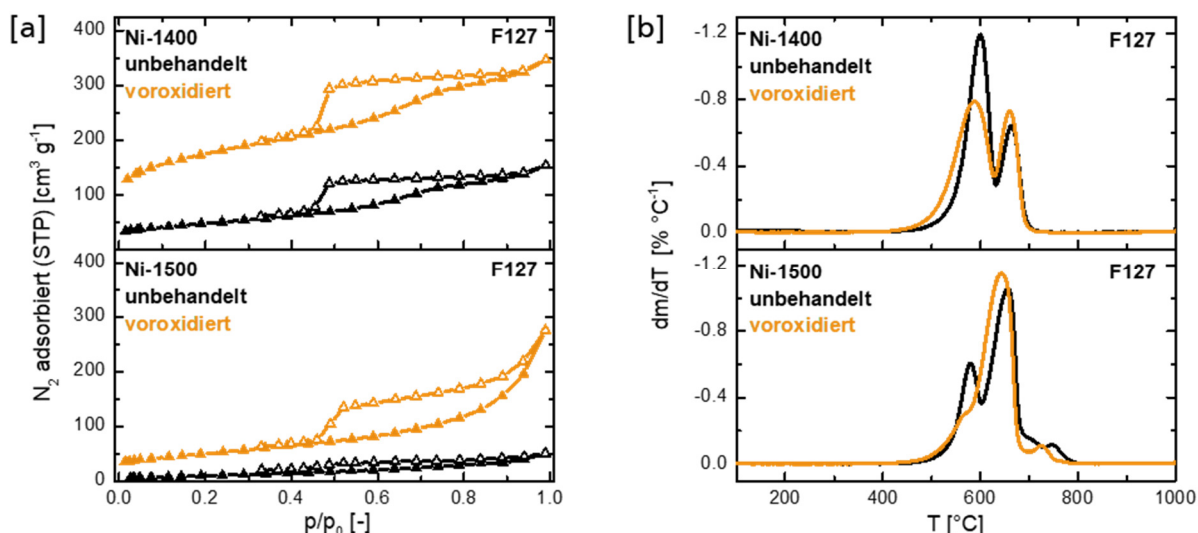


Abbildung 50: [a] N<sub>2</sub>-Physisorptionsisothermen von mit Ni bei 1400 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen vor und nach der Voroxidation in synthetischer Luft bei 380 °C für 72 h. [b] Temperaturprogrammierte Oxidation von mit Ni bei 1400 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen vor und nach der Voroxidation in synthetischer Luft bei 380 °C für 72 h.

Bezogen auf Porenvolumen und spezifische Oberfläche können für das bei 1500 °C mit Ni graphitisierte Material ähnliche Trends beobachtet werden: Durch die Voroxidation steigen sowohl spezifische Oberfläche (von 38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf 182 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) als auch das gesamte Porenvolumen (von 0,08 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> auf 0,42 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) deutlich an. Im Gegensatz zu dem bei 1400 °C graphitisierten Material ist jedoch nur eine moderate Steigerung der Stickstoffaufnahme im Relativdruckbereich 0,05 > p/p<sub>0</sub> zu beobachten, was dementsprechend lediglich eine moderate Zunahme von Mikroporosität als Folge der Voroxidation bedeutet. Größere Veränderungen sind jedoch im Relativdruckbereich p/p<sub>0</sub> > 0,05 zu beobachten, wobei insbesondere eine deutlich erhöhte N<sub>2</sub>-Aufnahme im Bereich zwischen 0,9 < p/p<sub>0</sub> < 1 festgestellt werden kann, die sich als Erzeugung von Makroporen interpretieren lässt. Auch der Desorptionsast des voroxidierten Materials unterscheidet sich sowohl vom unbehandelten Kohlenstoff und den bei 1400 °C graphitisierten Kohlenstoffen vor allem durch eine gleichmäßige N<sub>2</sub> Abgabe mit sinkendem Relativdruck und das Fehlen eines waagrechten „Plateaus“. Die Form der Desorptionshysterese lässt auf eine breite Verteilung der Porenhalsdurchmesser schließen, was die Interpretation zulässt, dass durch die Voroxidation zumindest im Falle des bei 1500 °C synthetisierten Materials eine signifikante „Öffnung“ des Porensystems durch die Voroxidation erreicht wurde.

Die temperaturprogrammierte Oxidation zeigt für sowohl für die bei 1400 °C als auch für die bei 1500 °C mit Ni graphitisierten Kohlenstoffe eine Abnahme des Massenanteils von Kohlenstoffspezies geringer Oxidationsbeständigkeit als Folge der Oxidationsprozedur, wobei diese Abnahme unterschiedlich ausgeprägt ist (Abbildung 50b). Der Massenanteil von oxidationslabilem Kohlenstoff bei dem bei 1400 °C synthetisierten Material sinkt von 71 Gew.-% durch die Voroxidation lediglich auf 67 Gew.-% ab, wobei der Anteil von Spezies geringer Oxidationsbeständigkeit im Falle des bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes signifikant von 31 Gew.-% auf 15 Gew.-% absinkt.

Anhand der Aufnahme und Auswertung von Ramanspektren, die an verschiedenen Positionen derselben Probe aufgenommen wurden, können die Auswirkungen der Voroxidationsprozedur auf die strukturelle Ordnung und die Heterogenität der Kohlenstoffe untersucht werden (Abbildung 51).

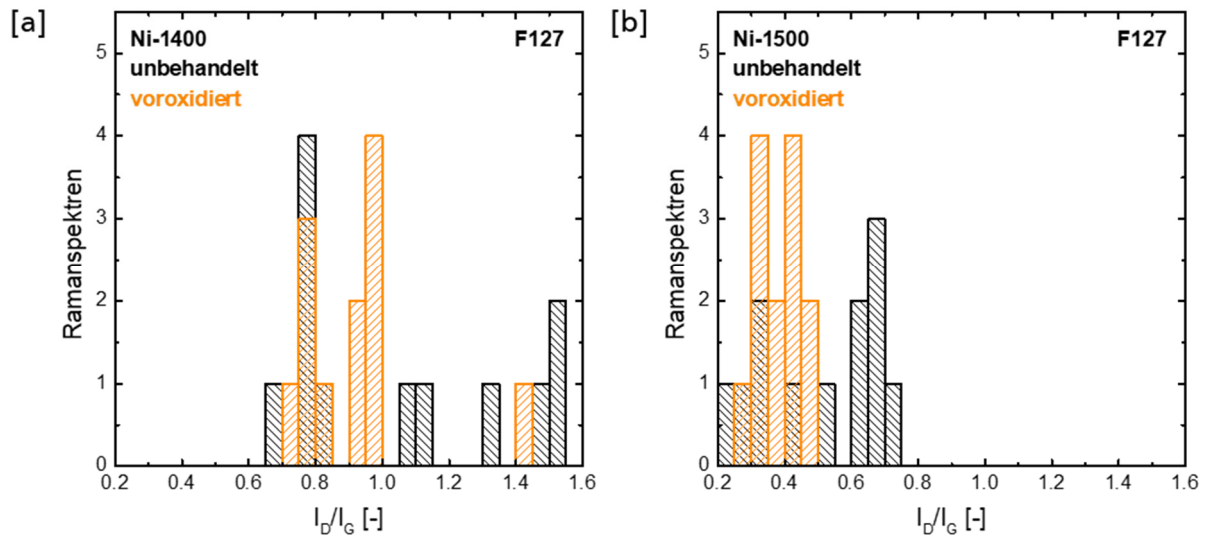


Abbildung 51: [a] Vergleich der Verteilung des  $I_D/I_G$  Verhältnisses in Ramanspektren einer unbehandelten und voroxidierten Probe eines mit Ni bei 1400 °C pyrolysierten Kohlenstoffes. [b] Vergleich der Verteilung des  $I_D/I_G$  Verhältnisses in Ramanspektren einer unbehandelten und voroxidierten Probe eines mit Ni bei 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffes.

Der bei 1400 °C synthetisierte Kohlenstoff weist unbehandelt eine vergleichsweise breite Streuung der  $I_D/I_G$  Verhältnisse, wobei der Mittelwert bei 1,05 positioniert ist. Die Streuung des  $I_D/I_G$  Verhältnisses über die Probe wird durch die Voroxidationsprozedur leicht reduziert, wobei auch der Mittelwert des  $I_D/I_G$  Verhältnis zu geringeren Werten (0,91) verschoben wird. Dieselben Trends können auch im Falle des bei 1500 °C mit Ni graphitisierten Kohlenstoffes beobachtet werden, wobei als Folge der Voroxidation eine deutliche Abnahme der Streuung der  $I_D/I_G$  Verhältnisse und ebenso eine deutliche Abnahme des mittleren  $I_D/I_G$  Verhältnis (von 0,51 auf 0,38) verzeichnet werden können.

Diese Veränderungen lassen in beiden Fällen einerseits auf leichte Abnahme der Heterogenität der Materialien als Folge der Voroxidation schließen, wobei andererseits die strukturelle Ordnung des Materials im Mittel zunimmt. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, da eine selektive Oxidation amorpher Kohlenstoffdomänen einerseits die Heterogenität der Materialien absenken sollte, da der Anteil graphitischer Domänen im Material zunimmt. Diese Zunahme graphitischer Anteile wird gleichzeitig durch die Abnahme des mittleren  $I_D/I_G$  Verhältnisses angezeigt, dass sich durch die bevorzugte Oxidation strukturell ungeordneter Domänen zu geringeren Werten verschiebt.

Um durch die Voroxidation hervorgerufene Veränderung kristalliner Phasen zu untersuchen, wird auf Röntgenpulverdiffraktometrie zurückgegriffen (Abbildung 52). Sowohl für das bei 1400 °C als auch für das bei 1500 °C synthetisierte Material lassen sich keine Unterschiede zwischen den unbehandelten und voroxidierten Kohlenstoffen feststellen. Sowohl die Position der einzelnen Reflektionen als auch die Reflexbreite bleiben unverändert, wodurch sich Veränderungen der Netzebenenabstände und Kristallitgrößen ausschließen lassen. Dies entspricht den Erwartungen, da durch die Vergleichsweise milde Oxidationsprozedur bei 380 °C auf eine selektive Oxidation der amorphen Kohlenstoffbestandteile bei gleichzeitigem Erhalt der graphitischen Domänen abgezielt wurde.

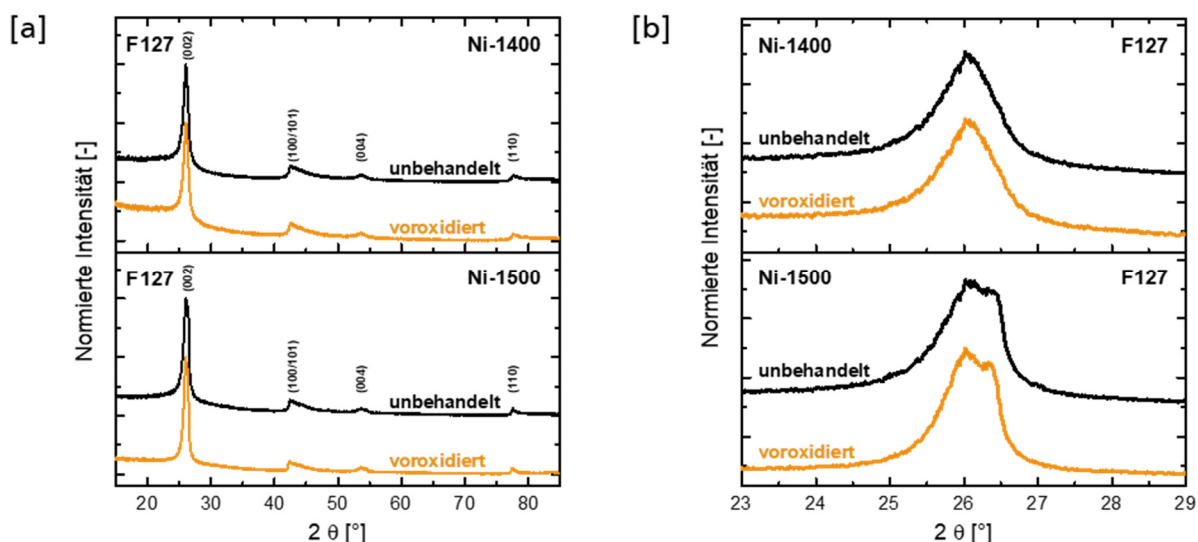


Abbildung 52: [a] Röntgenpulverdiffraktogramme von mit Ni bei 1400 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen vor und nach der Voroxidation. [b] Vergrößerte Darstellung der (002) Reflexion von mit Ni bei 1400 und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffen vor und nach der Voroxidation.

Der Erfolg dieser Vorgehensweise wird durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegt, in denen die Unversehrtheit der Makrostruktur gut erkennbar ist (Abbildung 53a). Auch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen stützen das Bild von unversehrten graphitischen Domänen, an denen keine oxidativen Schäden zu erkennen sind (Abbildung 53b). In TEM Aufnahmen des voroxidierten, bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni graphitisierten Materials kann auch eine weitgehende Entfernung amorpher Anteile beobachtet werden, wobei jedoch einige Reste amorpher/turbostratischer Domänen auch nach der Voroxidation im Material verbleiben.

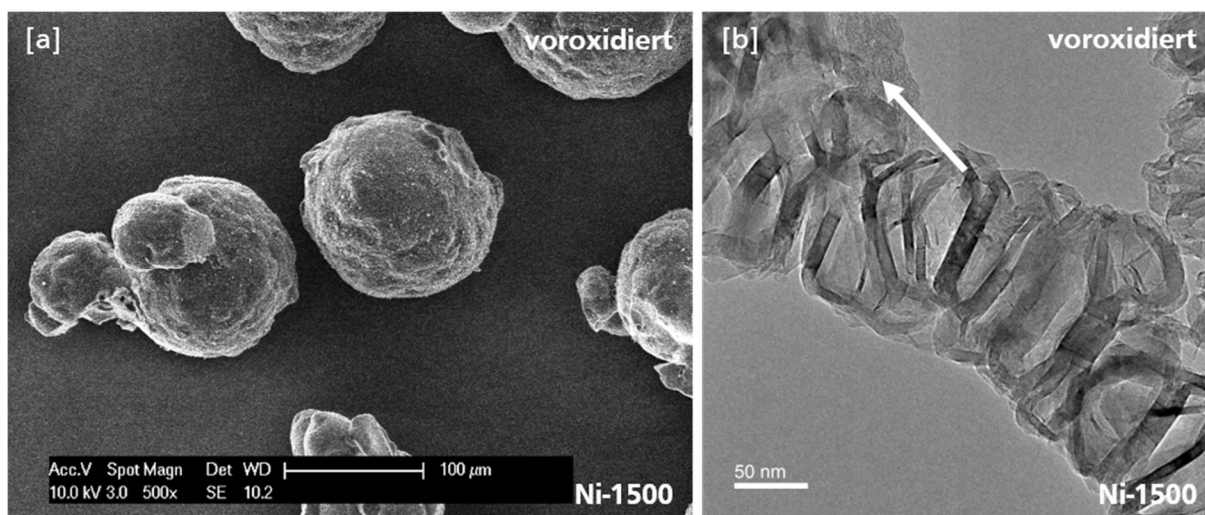


Abbildung 53: [a] Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Ni bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes, der mit synthetischer Luft bei 380 °C für 72 h einer Voroxidation unterzogen wurde. [b] Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Ni bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes, der mit synthetischer Luft bei 380 °C für 72 h einer Voroxidation unterzogen wurde. Der weiße Pfeil kennzeichnet eine nicht vollständig oxidierte amorphe Kohlenstoffdomäne.

Insgesamt ist die Voroxidation mit dem Ziel amorphe Domänen zu Entfernen und dadurch Zugänglichkeit zu defektreichen Graphitkristalliten zu schaffen, für die beiden untersuchten Materialien unterschiedlich erfolgreich. Im Falle des bei 1500 °C synthetisierten Kohlenstoffes liegen bereits beim unbehandelten Material überwiegend graphitische Domänen

vor, wobei die Voroxidationsprozedur zur gewünschten Öffnung der Porenstruktur durch Oxidation von amorphen Kohlenstoffdomänen führt. Im Falle des heterogenen, bei 1400 °C mit Ni graphitisierten Materials, ist die bevorzugte Oxidation von amorphen Domänen hingegen weniger gut zu erkennen, und auch dem Porensystem wird durch die Voroxidation lediglich eine signifikante Mikroporosität hinzugefügt. Für beide Materialien kann durch die Voroxidationsprozedur keine Beschädigung von graphitischen Domänen festgestellt werden.

Um einen signifikanten Einfluss des Graphitisierungskatalysators auf die Katalyseergebnisse auszuschließen, wird der Ni Massenanteil einer ausgewählten Probe über den Syntheseverlauf mittels ICP-OES nachverfolgt (Abbildung 54). Nach der Pyrolyse beträgt der Nickelgehalt 2,9 Gew.-%, der durch die Wäsche mit Salzsäure um 98,5 % auf 0,041 Gew.-% abnimmt. Der Restgehalt an Nickel ist vermutlich in der Kohlenstoffmatrix eingeschlossen, und dadurch zu diesem Zeitpunkt der Synthese nicht zugänglich. Die Voroxidation legt diese eingeschlossenen Nickelpartikel jedoch weitgehend frei, sodass durch erneute Säurewäsche nach der Voroxidation der Nickelgehalt unter die Detektionsgrenze (0,01 Gew.-%) der verwendeten ICP-OES Prozedur abgesenkt werden kann.

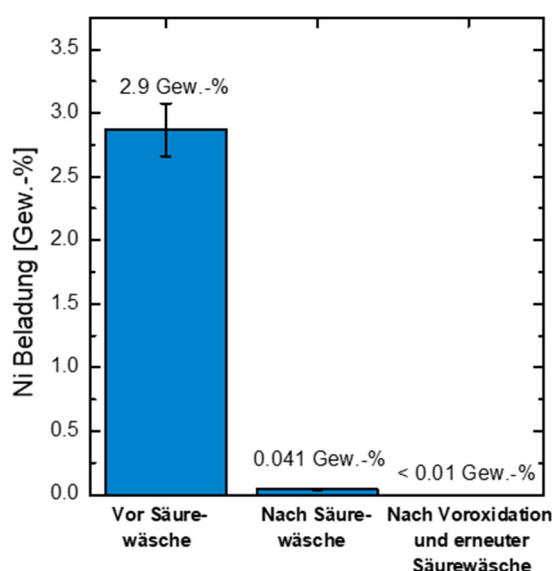


Abbildung 54: Evolution des Ni Massenanteils eines in Anwesenheit von Ni bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes über den Syntheseverlauf.

## 5.7. Einfluss der Materialeigenschaften in der katalytischen oxidativen Dehydrierung von Ethanol

Die in diesem Kapitel präsentierten und diskutierten Daten zur katalytischen Performance der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe in der oxidativen Dehydrierung Ethanol stammen aus Arbeiten von Stefan Prosch, die in der vorliegenden Arbeit zur Ableitung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen diskutiert werden.

Zur Untersuchung der katalytischen Performance der Materialien in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wird jeweils bei 330 °C ein Gemisch aus Ethanol und Sauerstoff in Helium durch eine Katalysatorschüttung in einem Rohrreaktor geleitet, wobei die Zusammensetzung der Gasphase nach dem Passieren des Katalysatorfestbetts zeitaufgelöst untersucht wird. In Anbetracht der Literatur, die bei amorphen Kohlenstoffen eine schnelle Desaktivierung erwarten lässt, werden für den Einsatz als Katalysator in der EtOH ODH die in Anwesenheit von Nickel zwischen 1000 und 1500 °C pyrolysierten Kohlenstoffe sowie das bei



1500 °C mit Co graphitisierte Material ausgewählt. Darüber hinaus werden kommerzielle, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren als Benchmark zum Vergleich herangezogen. Alle polymerabgeleiteten Kohlenstoffe, sowie der MWCNT-Benchmark-Katalysator werden vor ihrem Einsatz in der ODH von Ethanol für 72 h bei 380 °C unter synthetischer Luft voroxidiert.

Der Einsatz des bei 1000 °C in Anwesenheit von Nickel pyrolysierten Kohlenstoffes als Katalysator in der Ethanol ODH ergibt einen Umsatz von Ethanol von 29 % nach 65 h TOS (Abbildung 55a). Das Produktspektrum umfasst dabei neben dem Zielprodukt Acetaldehyd (AcH) auch die Totaloxidaionsprodukte CO und CO<sub>2</sub> sowie Ethylacetat (EtOAc). Während CO und CO<sub>2</sub> typische Folgeprodukte von Partialoxidation darstellen, ist Ethylacetat ein eher untypisches Produkt. Seine Entstehung erfordert die Abfolge einer Reaktionssequenz, da eine Oxidation von Ethanol über die Oxidationsstufe des Acetaldehyds hinaus, und eine zusätzliche Verknüpfung mit einem weiteren Ethanolmolekül stattfinden muss. Denkbare Zwischenprodukte dieser Sequenz, wie etwa Essigsäure, Diethylether oder das Halbacetal 1-Ethoxyethanol werden jedoch nicht im Produktgemisch detektiert. Die Verknüpfung zweier Ethanolmoleküle durch Veresterung bzw. Veretherung ist in jedem Fall eine säurekatalysierte Reaktion, was die Präsenz von Säurezentren neben den für die ODH-Reaktion notwendigen Redox-Zentren belegt. Obwohl das bei 1000 °C pyrolysierte Material eine im Verlauf der Katalysatorlaufzeit stark steigende Selektivität zum Zielprodukt Acetaldehyd aufweist (82 % nach 65 h TOS) wird auch nach >65 h TOS kein stationärer Zustand erreicht.

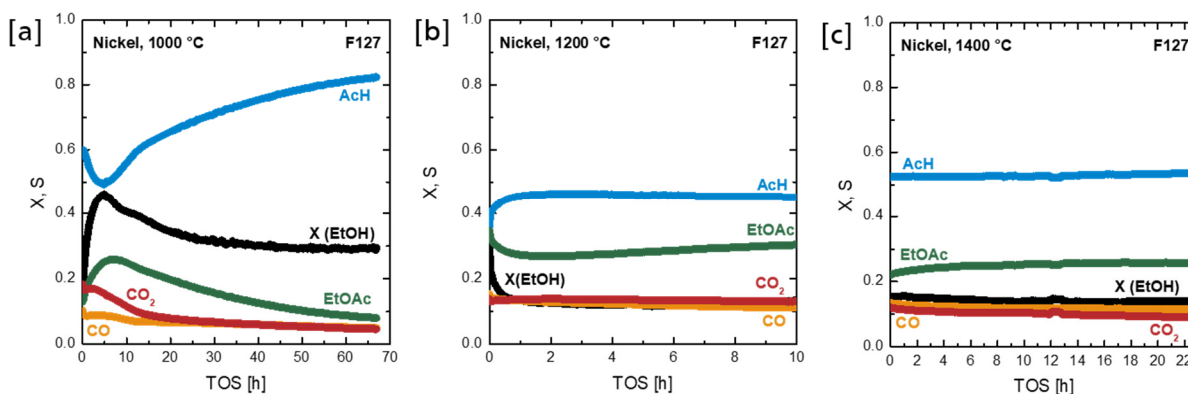


Abbildung 55: Katalytische Performance von mit Nickel bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoffen. Es wurden jeweils 90 mg Katalysator bei 330 °C mit 4,3 vol-% EtOH, 10 vol-% O<sub>2</sub> bei 20 ml min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. [a] Umsatz von Ethanol (X(EtOH)) sowie Selektivität zu Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc), CO<sub>2</sub> und CO beim Einsatz des bei 1000 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Materials. [b] Umsatz und Selektivitätsmuster des mit Nickel bei 1200 °C graphitisierten Kohlenstoffes. [c] Umsatz und Selektivitätsmuster des mit Nickel bei 1400 °C graphitisierten Kohlenstoffes.

Wird das bei 1200 °C mit Nickel graphitisierte Material als Katalysator eingesetzt, wird ein deutlich geringerer Ethanol-Umsatz von 13 % erreicht (Abbildung 55b). Acetaldehyd als Hauptprodukt entsteht dabei mit einer Selektivität von 45 %, die Totaloxidaionsprodukte CO<sub>2</sub> und CO entstehen mit Selektivitäten von 13 bzw. 11 %. Hauptnebenprodukt ist Ethylacetat (EtOAc), welches mit einer Selektivität von 31 % gebildet wird. Im Gegensatz zu dem bei 1000 °C pyrolysierten Material ist die katalytische Performance über die Katalysatorlaufzeit jedoch deutlich stabiler, auch wenn kein perfekt stationärer Zustand erreicht wird. Die katalytische Performance des bei 1400 °C in Anwesenheit von Nickel pyrolysierten Materials ist dem sehr ähnlich, mit einem Ethanol-Umsatz von 14 %, einer leicht höheren Selektivität zu Acetaldehyd (54 %) und dementsprechend geringfügig niedrigeren Selektivitäten zu den Totaloxidaionsprodukten CO<sub>2</sub> (9 %) und CO (11 %) sowie zu Ethylacetat (26 %) (Abbildung 55c). Beide Materialien zeigen kurze Einlaufperioden, wobei im Falle des bei 1200 °C mit Ni graphitisierten Materials nach 10 h TOS noch kein stationärer Zustand erreicht ist, wie an der



stetig steigenden Selektivität zu Ethylacetat zu erkennen ist. Der bei 1400 °C synthetisierte Kohlenstoff dagegen erreicht dagegen nach ca. 10 h TOS einen stationären Zustand.

Im Gegensatz zu den bei 1200 °C und 1400 °C mit Ni graphitisierten Materialien, zeigt der bei 1500 °C synthetisierte Kohlenstoff eine deutlich höhere Performance in der Ethanol ODH (Abbildung 56a). Bei gleichen Bedingungen zeigt dieses Material einen Umsatz von 32 %, bei einer Selektivität zum Zielprodukt Acetaldehyd von 82 %. Die Totaloxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> werden mit 7 % bzw. 1 % Selektivität gebildet, während Ethylacetat mit einer Selektivität von 10 % gebildet wird. Der Katalysator zeigt keine Einlaufphase, und auch über längere Laufzeiten von bis zu 50 h TOS wird eine stabile Performance beobachtet. Ähnliches Verhalten zeigt ebenso das bei 1500 °C in Anwesenheit von Co synthetisierte Material, das nach einer 10-stündigen Einlaufphase im stationären Zustand einen Ethanolumsatz von 35 % zeigt, bei Selektivitäten zu Acetaldehyd von 75 %, zu Ethylacetat von 14 %, sowie zu CO und CO<sub>2</sub> von 7 % bzw. 4 % (Abbildung 56b).

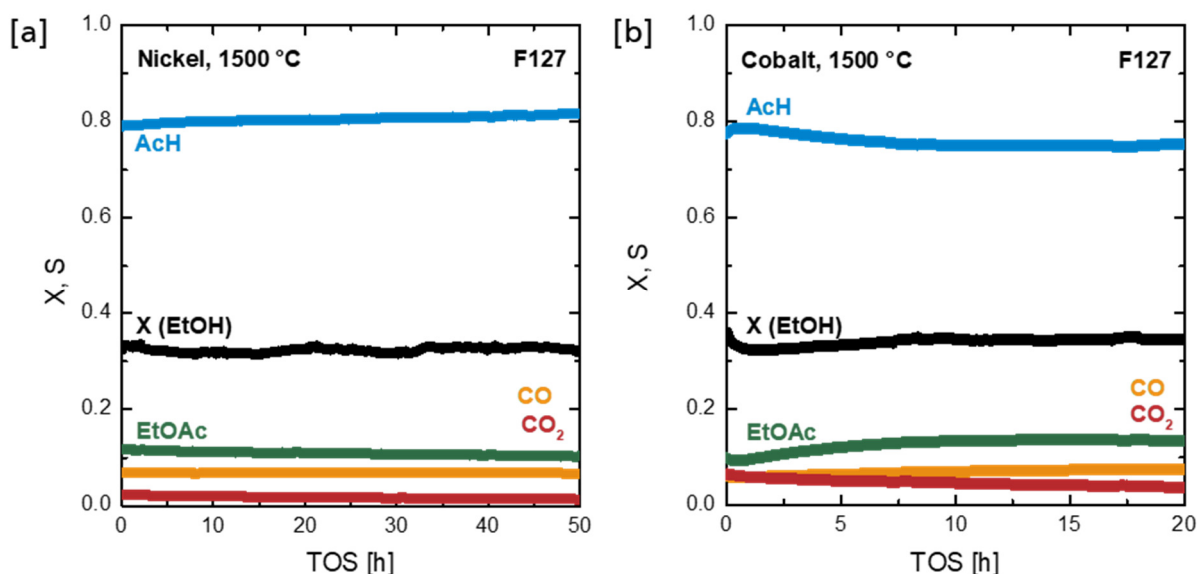


Abbildung 56: Katalytische Performance verschiedener Kohlenstoffmaterialien. Es wurden jeweils 90 mg Katalysator bei 330 °C mit 4,3 vol-% EtOH, 10 vol-% O<sub>2</sub> bei 20 ml min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. [a] Umsatz von Ethanol (X(EtOH)) sowie Selektivität zu Acetaldehyd (AcH), Ethylacetat (EtOAc), CO<sub>2</sub> und CO beim Einsatz des bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Materials. [b] Umsatz und Selektivitätsmuster des mit Cobalt bei 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes.

Die Kristallinität polymerabgeleiteter Kohlenstoffe scheint, wie in der Literatur bereits gezeigt werden konnte, im Hinblick auf die Stabilität der Katalysatorperformance über längere Laufzeiten von entscheidender Bedeutung zu sein.<sup>[21]</sup> Während das bei 1000 °C synthetisierte Material zwar mittels XRD erfassbare graphitische Domänen aufweist, sind diese jedoch nicht mittels TPO von der amorphen Kohlenstoffmatrix diskriminierbar. Diese Beobachtung deutet auf einen geringen Massenanteil sowie eine fehlende Abgrenzung graphitischer Domänen von der amorphen Kohlenstoffmatrix hin. In Konsequenz wird eine vergleichsweise niedrige Onset-Temperatur für die Oxidation dieses Materials beobachtet (485 °C), was sich mit hoher Wahrscheinlichkeit schließlich in der unsteten katalytischen Performance über längere Katalysatorlaufzeiten niederschlägt. Die zwischen 1200 und 1500 °C in Anwesenheit von Ni und Co synthetisierten Materialien weisen dagegen alle zusammenhängende graphitische Domänen mit einem Massenanteil >50 % auf (wie aus der Aufspaltung der ersten Ableitung der TPO-Analyse geschlossen werden kann), wobei auch die Onset-Temperaturen deutlich höher als die des bei 1000 °C hergestellten Kohlenstoffes sind (~550 °C). Die höhere Oxidationsbeständigkeit kann schließlich auch in der Ethanol ODH beobachtet werden, in der alle bei

Pyrolysetemperaturen  $\geq 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  graphitisierten Kohlenstoffe eine weitgehend stabile Performance auch über längere Katalysatorlaufzeiten aufweisen.

Im Vergleich mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren als Benchmark wird der signifikante Sprung in der Katalysatorperformance der getesteten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe erneut deutlich (Abbildung 57a). Die bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (1200 und 1400  $^{\circ}\text{C}$ ) mit Ni graphitisierten Materialien weisen im Vergleich zum Benchmark-Katalysatoren sowohl deutlich geringere Umsätze als auch signifikant niedrigere Selektivitäten zum Zielprodukt Acetaldehyd auf. Sobald allerdings eine Synthesetemperatur von 1500  $^{\circ}\text{C}$  gewählt wird, gleicht sich die Katalysatorperformance sowohl in Umsatz als auch in der Selektivität zu Acetaldehyd unabhängig vom verwendeten Graphitisierungskatalysator an die Performance des Benchmark-Katalysators an. In Konsequenz ist es mit der neuartigen Syntheseroute also gelungen, auf die Katalysatormasse bezogen, den Kohlenstoffnanomaterialien gleichwertige Katalysatoren herzustellen. Da einer der Hauptachteile von Katalysatorfestbetten aus Kohlenstoffnanomaterialien eine hohe Porosität ist, wurde auch die volumetrische Aktivität der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe mit der MWCNT Benchmark verglichen (Abbildung 57b). In diesem Zusammenhang zeigen die aus sphärischen, im Mittel 100  $\mu\text{m}$  großen Partikeln bestehenden polymerabgeleiteten Kohlenstoffe ausnahmslos höhere Raum-Zeit-Ausbeuten bezüglich Acetaldehyd im Vergleich mit der Benchmark. Auch im volumetrischen Vergleich kann wieder der Sprung in der Katalysatorperformance für die bei 1500  $^{\circ}\text{C}$  mit Co oder Ni graphitisierten Materialien beobachtet werden: Im Vergleich mit den MWCNT's (19  $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$ ) liefern sie jeweils eine ca. um den Faktor 10 (171  $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$  für Ni, 162  $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$  für Co) höhere Raum-Zeit-Ausbeute an Acetaldehyd.

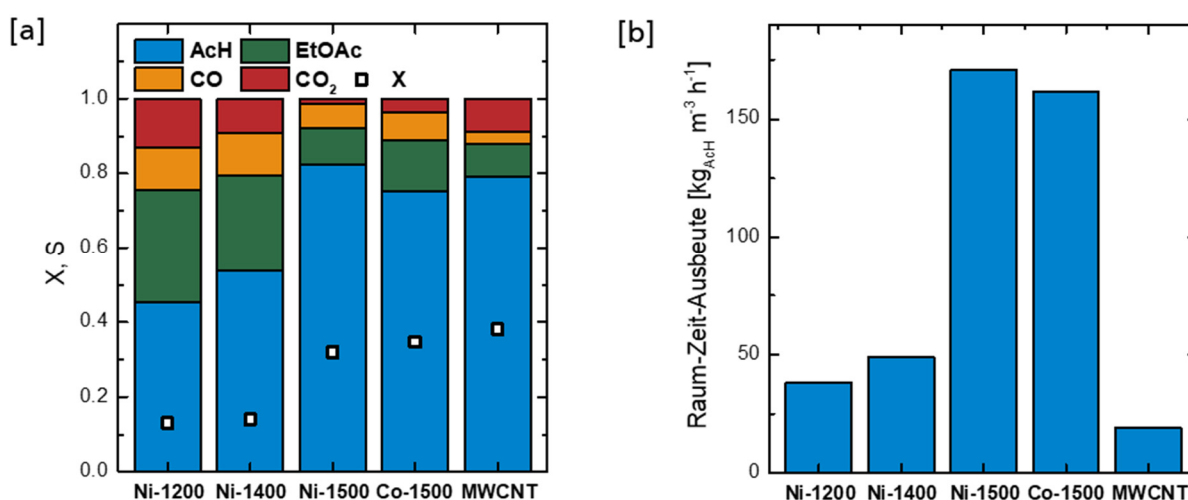


Abbildung 57: Katalytische Performance verschiedener Kohlenstoffe. Es wurden jeweils 90 mg Katalysator bei 330  $^{\circ}\text{C}$  mit 4,3 vol-% EtOH, 10 vol-%  $\text{O}_2$  bei 20  $\text{ml min}^{-1}$  (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. [a] Vergleich von Umsatz und Selektivität verschiedener polymerabgeleiteter Kohlenstoffe mit MWCNT's als Benchmark (aufgrund der Instationarität ist Ni-1000 nicht aufgeführt.). [b] Vergleich der Raum-Zeit-Ausbeute von Acetaldehyd an verschiedenen polymerabgeleiteten Kohlenstoffen sowie an MWCNT's als Benchmark.<sup>[257]</sup>

Obwohl die bei 1200 und 1400  $^{\circ}\text{C}$  synthetisierten Kohlenstoffe im Gegensatz zu den bei 1500  $^{\circ}\text{C}$  graphitisierten Materialien weitaus höhere spezifische Oberflächen (nach der Voroxidation: 640  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  für Ni-1400 vs. 182  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  für Ni-1500) aufweisen, zeigen die bei 1500  $^{\circ}\text{C}$  synthetisierten Kohlenstoffe sowohl eine deutlich höhere Aktivität als auch eine deutlich höhere Selektivität zum Zielprodukt Acetaldehyd. Dabei spielen vermutlich Unterschiede in der kristallinen Mikrostruktur eine entscheidende Rolle. Die graphitische Phase in den bei 1200 und 1400  $^{\circ}\text{C}$  synthetisierten Materialien weist eine hohe Defektdichte auf, die

---

in der Literatur als förderlich für kohlenstoffkatalysierte ODH-Reaktionen identifiziert wurde, da die Defekte in graphitischen Domänen als Ankerpunkte für Sauerstoffoberflächengruppen dienen, die die eigentlich katalytisch aktiven Zentren darstellen.<sup>[75]</sup> Allerdings scheint allein die Anwesenheit einer solchen graphitischen Phase nicht ausreichend für eine hohe Aktivität und vor allem für eine hohe Selektivität zu Acetaldehyd zu sein. Vielmehr scheint die strukturelle Ordnung dieser Phase eine große Rolle zu spielen, da sich die kristalline Mikrostruktur der in Anwesenheit von Ni und Co bei 1500 °C synthetisierten Materialien von den bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Kohlenstoffen vor allem durch die Präsenz einer Phase höherer struktureller Ordnung auszeichnet. In diesem Zusammenhang sind die Graphitkristallite der bei 1500 °C synthetisierten Materialien parallel zu den Graphenschichten nicht signifikant größer, jedoch ist die Stapelhöhe und -ordnung dieser zusätzlichen kristallinen Phase signifikant höher, wie die über XRD extrahierten Werte für  $L_c$  und  $d_{002}$  zeigen. Der offensichtliche Einfluss der kristallinen Mikrostruktur legt nahe, dass es neben der Gegenwart von Sauerstoffoberflächengruppen vor allem auf das Kohlenstoffgrundgerüst ankommt, auf dem diese verankert sind. Selbst das Vorhandensein einer hohen Anzahl der "richtigen" Oberflächenoxide kann möglicherweise nicht in katalytische Aktivität übersetzt werden, wenn sich diese Gruppen auf einem ungeeigneten Kohlenstoffrückgrat befinden.

Ein Einfluss von Nickel- bzw. Cobaltrückständen auf die Katalysatorperformance der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe kann weitgehend ausgeschlossen werden. Die hier diskutierten Ergebnisse stammen zwar von Kohlenstoffen die lediglich nach der Pyrolyse gewaschen wurden, und kein weiteres Mal nach erfolgter Voroxidation. Mit dieser einfachen Säurewäsche wird allerdings der überwiegende Anteil des Graphitisierungskatalysators entfernt, wobei im Mittel 0,041 Gew.-% zurückblieben, die vermutlich größtenteils unzugänglich für die Säure von der Kohlenstoffmatrix umschlossen sind. Es wurde zwar in Kapitel 5.6 gezeigt, dass durch die Voroxidation geringe Mengen an Ni freigelegt werden, allerdings kann durch den Vergleich der katalytischen Performance von einfach (nach der Pyrolyse) und zweifach säurebehandelten (nach der Pyrolyse und der Voroxidation) Kohlenstoffen ausgeschlossen werden, dass die geringen Ni Rückstände einen signifikanten Einfluss ausüben (siehe Abbildung 108 im Anhang).



---

## 6. Untersuchung von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen mittels *in situ* DRIFT-Spektroskopie

---

Um mit DRIFT-Spektroskopie die Rolle von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen sinnvoll untersuchen zu können, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Die erste Voraussetzung ist, dass eine Kohlenstoffprobe zur Verfügung steht, die es trotz ihrer hohen Eigenabsorption erlaubt, Spektren mit ausreichend hohem Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die zweite Voraussetzung ist, dass die Absorptionsmaxima der auf der Kohlenstoffprobe (unter Reaktionsbedingungen) auftretenden Oberflächenoxide bekannt sind, sodass eine sinnvolle Auswertung der Spektren möglich ist.

In diesem Kapitel sollen Strategien für die Erfüllung beider Voraussetzungen für die DRIFT-Spektroskopie an Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen diskutiert werden, sowie die Anwendung zur Untersuchung der Rolle von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen in der oxidativen Dehydrierung von Methanol. Dazu wird zunächst in Kapitel 6.1 das generelle Einbringen von Oberflächenoxiden auf einem amorphen, polymerabgeleiteten Kohlenstoff betrachtet, mit dem Ziel die Sauerstoffbeladung für qualitativ hochwertige DRIFT-Spektren zu optimieren. In den darauffolgenden Kapiteln 6.2 und 6.3 wird die Herstellung und Charakterisierung von Modellmaterialien über organisch-chemische und thermisch-hydrolytische Verfahren diskutiert, mit dem Ziel in Kapitel 6.4 aus den gewonnen Datensätzen Absorptionsmaxima individueller Oberflächenoxide in DRIFT-Spektren abzuleiten. Diese Informationen werden schließlich in Kapitel 6.5 genutzt, um eine sinnvolle mathematische Auswertung von *in situ* DRIFTS-Experimenten während der oxidativen Dehydrierung von Methanol vorzunehmen.

Die in dieser Arbeit verfolgte Strategie zur Synthese von Kohlenstoffmaterialien, die eine Untersuchung von Oberflächenoxiden mittels DRIFTS erlauben, basiert auf der Erzeugung von hochfunktionalisierten Kohlenstoffen, sodass genug „Kontrast“ zwischen der Absorption von Oberflächenoxiden und der Eigenabsorption des Kohlenstoffes erreicht wird (Abbildung 58). Für diese Versuche wird der amorphe, mesoporöse, vom Präkursorpolymer durch Pyrolyse bei 850 °C abgeleitete Kohlenstoff (PDC-850) verwendet, da amorphe Kohlenstoffe eine höhere Sauerstoffbeladung durch Oxidation zulassen, als vergleichsweise oxidationsstabile graphitische Kohlenstoffe. Um optimale Bedingungen für die Herstellung geeigneter Modellmaterialien abzuleiten, wird der amorphe Kohlenstoff zunächst unter verschiedensten Bedingungen mit HNO<sub>3</sub> oxidiert.

Ist ein geeignetes Modellmaterial gefunden, kommen verschiedene Synthesestrategien zur Anwendung, die darauf abzielen bestimmte Oberflächenoxide auf der Kohlenstoffoberfläche zu isolieren, um Absorptionsmaxima und andere analytische Parameter individueller Oberflächengruppen zu extrahieren. Eine Schlüsselstrategie ist dabei die quantitative Reduktion von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen mittels Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>), da so eine Kohlenstoffoberfläche zugänglich ist, die lediglich von Alkoholen und Ethern besetzt ist. In Verbindung mit Schutzgruppen können einzelne sauerstoffhaltige Oberflächengruppen vor der Reduktion geschützt werden (und im Anschluss wieder freigesetzt werden), außerdem kann die reduzierte Kohlenstoffoberfläche als definierter Ankerpunkt für das selektive Einbringen („chemisches Pfropfen“) von funktionellen Gruppen über *Spacer* (Abstandshalter) sein. Neben den auf organischer Chemie basierenden selektiven Funktionalisierungsstrategien, werden Hydrolyse und Kondensation für die Überführung von Carbonsäurederivaten ineinander genutzt werden, sowie thermische Desorption um gezielt thermolabile Oberflächenoxide zu entfernen.

Übergeordnetes Ziel der Funktionalisierungsstrategien ist die Herstellung von analytischen Standards, die schließlich für eine fundierte Interpretation von DRIFT Spektren genutzt werden können.

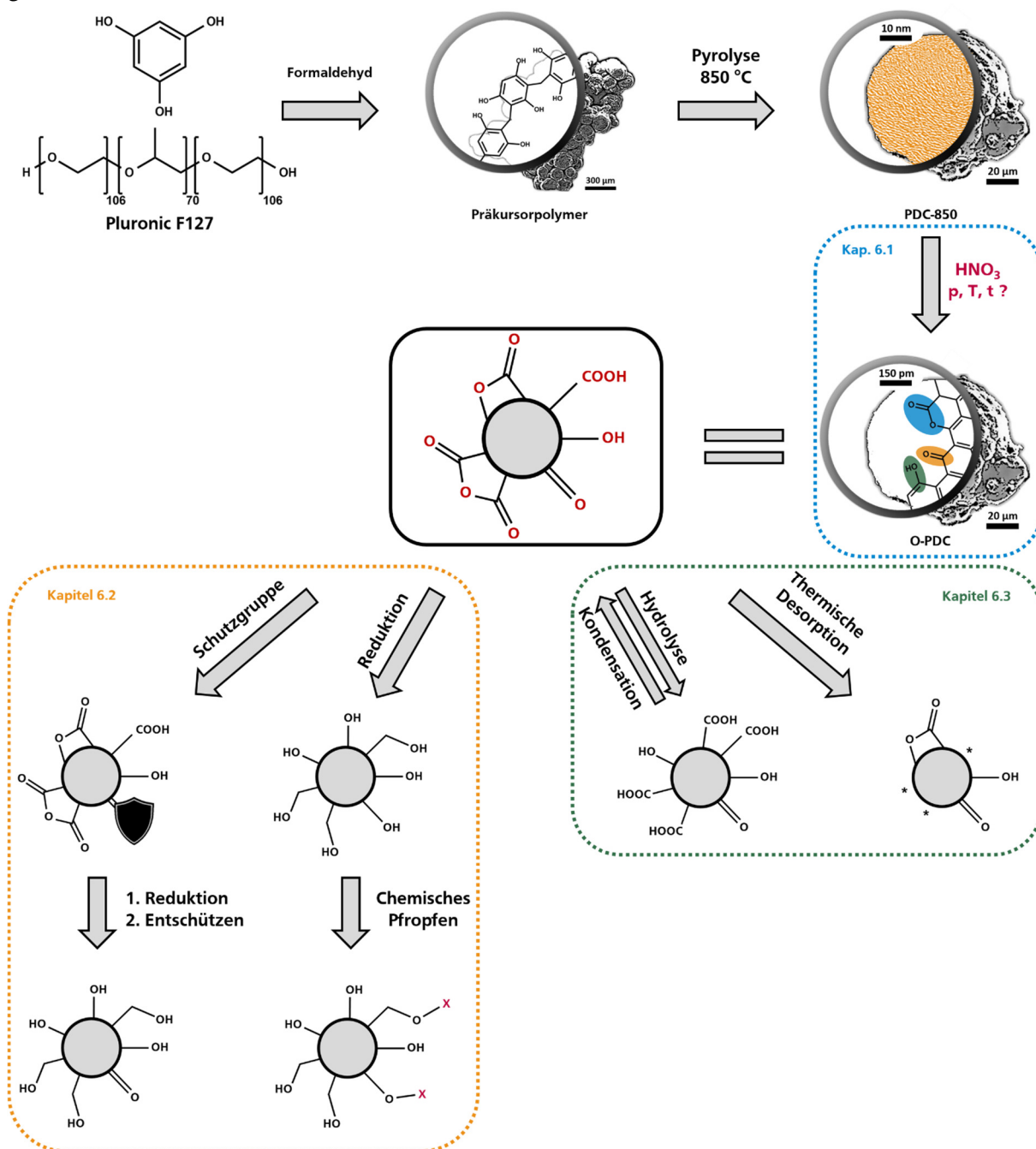


Abbildung 58: Schematische Darstellung zur Synthese von hochfunktionalisierten Kohlenstoffen mittels HNO<sub>3</sub>-Oxidation und anschließende Synthese analytischer Standards für die DRIFT Spektroskopie durch Schutzgruppenchemie, gezielte Reduktion und anschließendes chemisches Pfropfen, sowie durch Hydrolyse und thermische Desorption.

## 6.1. Einbringen von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff mittels HNO<sub>3</sub>-Oxidation

Um den Einfluss der Sauerstoffbeladung auf Qualität und Aussagekraft der entsprechenden Kohlenstoffe zu untersuchen, wurde der vom Präkursorpolymer abgeleitete Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen unter atmosphärischem Druck mit 65 Gew.-%



$\text{HNO}_3$  und unter hydrothermalen Bedingungen in einem abgeschlossenen Autoklaven mit 1,5 M  $\text{HNO}_3$  oxidiert.

Die oxidierten Materialien werden mittels Elementaranalyse (C, H, N) und DRIFTS untersucht (Abbildung 59, Tabelle 10 im Anhang). Im Falle der Elementaranalyse legitimiert der polymerbasierte Syntheseweg die Annahme, dass die nicht C, H und N zugeordnete Masse dem Sauerstoffmassenanteil des Kohlenstoffs entspricht. In Abhängigkeit der angewandten Reaktionsbedingungen kann der Sauerstoffgehalt des polymerabgeleiteten Kohlenstoffes durch Oxidation mit  $\text{HNO}_3$  signifikant von 2,6 Gew.-% für das unbehandelte Material auf bis zu 31,9 Gew.-% erhöht werden. Im Allgemeinen führen steigende Reaktionstemperaturen zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts, wobei die Nutzung von 65 Gew.-%  $\text{HNO}_3$  bei Atmosphärendruck einen Sauerstoffgehalt von 15,0 Gew.-% für eine Reaktionstemperatur von 60 °C ergibt, sowie einen Sauerstoffmassenanteil von 19,9 Gew.-% wenn die Oxidation bei 90 °C durchgeführt wird. In Übereinstimmung mit der Literatur gilt derselbe Zusammenhang für die Funktionalisierung unter hydrothermalen Bedingungen, wobei der Sauerstoffgehalt von 17,3 Gew.-% bei 135 °C auf bis zu 31,9 Gew.-% bei 195 °C Reaktionstemperatur gesteigert werden kann.<sup>[119]</sup> Die angewandten Reaktionsbedingungen haben zudem einen ausgeprägten Einfluss auf die Ausbeute des oxidierten Kohlenstoffes. Während es bei der Funktionalisierung bei Atmosphärendruck zu einem leichten Massenzuwachs durch die Einführung von Oberflächenoxiden kommt, wird unter hydrothermalen Bedingungen ein teils signifikanter Massenverlust beobachtet, der bei der bei 195 °C durchgeführten Oxidation bis zu 79,9 Gew.-% beträgt. DRIFT-Spektren der oxidierten Kohlenstoffmaterialien zeigen eine starke Abhängigkeit der Qualität der Spektren vom Sauerstoffgehalt der Probe. Unterhalb eines Sauerstoffgehalts von 20 Gew.-% werden eher undifferenzierte Banden und ein niedriges Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet, wohingegen sich die Qualität der Spektren im Falle der Kohlenstoffe die 25 Gew.-% bzw. 32 Gew.-% Sauerstoff aufweisen stark verbessert.

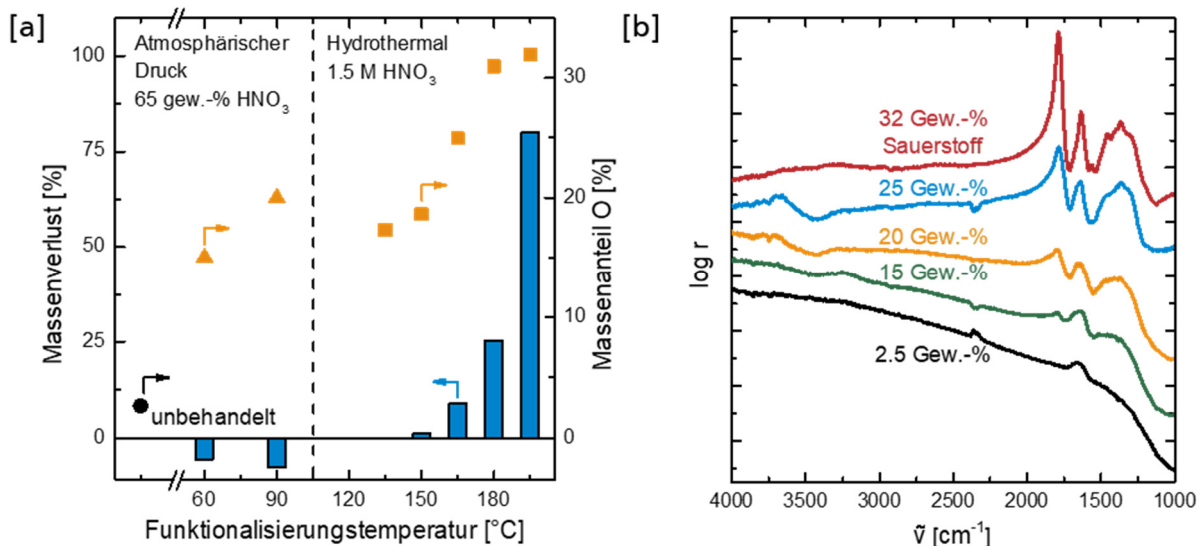


Abbildung 59: [a] Massenverlust sowie Sauerstoffmassenanteil von PDC-850 der einer  $\text{HNO}_3$ -Oxidation bei atmosphärischem Druck (mit 65 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) sowie unter hydrothermalen Bedingungen (mit 1,5 M  $\text{HNO}_3$ ) bei verschiedenen Temperaturen unterzogen wurden. [b] DRIFT-Spektren von oxidierten Kohlenstoffen mit unterschiedlichen Sauerstoffbeladungen.

Die hydrothermale Oxidation des polymerabgeleiteten Kohlenstoffes zeigt sich dementsprechend als geeignet für die Herstellung von Modellmaterialien, die eine Untersuchung mittels DRIFTS ermöglichen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird daher der unter hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C oxidierte Kohlenstoff (abgekürzt als **O-PDC**, *oxidierte polymerabgeleitete Kohlenstoff*, 31 Gew.-% Sauerstoffmassenanteil) als Kompromiss zwischen

maximaler Sauerstoffbeladung und minimalem Ausbeuteverlust als Ausgangsmaterial für alle weitere Funktionalisierungsversuche verwendet.

Die Nutzung eines starken Oxidationsmittels wie  $\text{HNO}_3$  hat in der Regel die Einführung eines ganzen Ensembles verschiedenster Oberflächenoxide zur Folge, was durch das in Abbildung 60 gezeigte Modell-„Molekül“ verdeutlicht wird. Einige häufig diskutierte Oberflächenoxide sind Carbonsäurederivate, vertreten durch Carboxylgruppen **1**, Lactone **2** und Anhydride **3**, weiterhin Ether **4** und Alkohole **5** sowie Carbonylspezies wie Ketone **6**, Aldehyde **7** und Chinone **8**. Welche Oberflächenoxide genau durch die hydrothermale  $\text{HNO}_3$ -Oxidation auf O-PDC eingeführt werden, wird im Folgenden anhand der Charakterisierungsergebnisse von DRIFTS, TPD, XPS und Titrationsmethoden diskutiert.

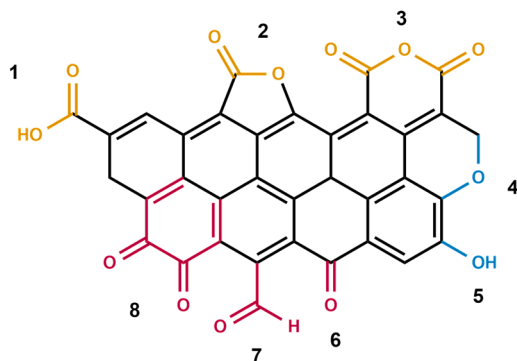


Abbildung 60: Vereinfachtes Modell von Oberflächenoxiden auf O-PDC.

Das DRIFT-Spektrum von O-PDC zeigt im Bereich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  wohldefinierte Absorptionsbanden mit einem hohen Signal/Rausch Verhältnis (Abbildung 61a). Insgesamt können drei differenzierte Beiträge beobachtet werden, mit Maxima bei  $1787\text{ cm}^{-1}$ , bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  sowie eine breiten Absorptionsbande mit lokalen Maxima die bei  $1440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1365\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1280\text{ cm}^{-1}$  positioniert sind. Die Absorptionsbande bei  $1787\text{ cm}^{-1}$  kann  $\text{C}=\text{O}$  Streckschwingungen (bzw.  $\text{C}=\text{O}$  Valenzschwingungen,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ) zugeordnet werden, und stellt somit eine Superposition der Absorption von Carboxylgruppen, Lactonen, Anhydriden, Ketonen, Aldehyden und Chinonen dar. Unter Berücksichtigung von Literaturangaben kann aus der Position der Carbonylbande bei  $1787\text{ cm}^{-1}$  auf die Präsenz einer signifikanten Konzentration von Anhydriden geschlossen werden.<sup>[102,107]</sup> Die bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  positionierte Bande ist der Absorption von substituierten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zuzuordnen, wobei auch Carbonate und die Carbonylschwingung von Chinonen in diesem Absorptionsbereich vermutet werden. Die Breite Bande zwischen  $1550\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  ist der Absorption von  $\text{C}-\text{O}$  Valenzschwingungen ( $\nu\text{C}-\text{O}$ ), sowie  $\text{O}-\text{H}$  und  $\text{C}-\text{H}$  Deformationsschwingungen ( $\delta\text{O}-\text{H}$ ,  $\delta\text{C}-\text{H}$ ) zuzuordnen (Tabelle 2).

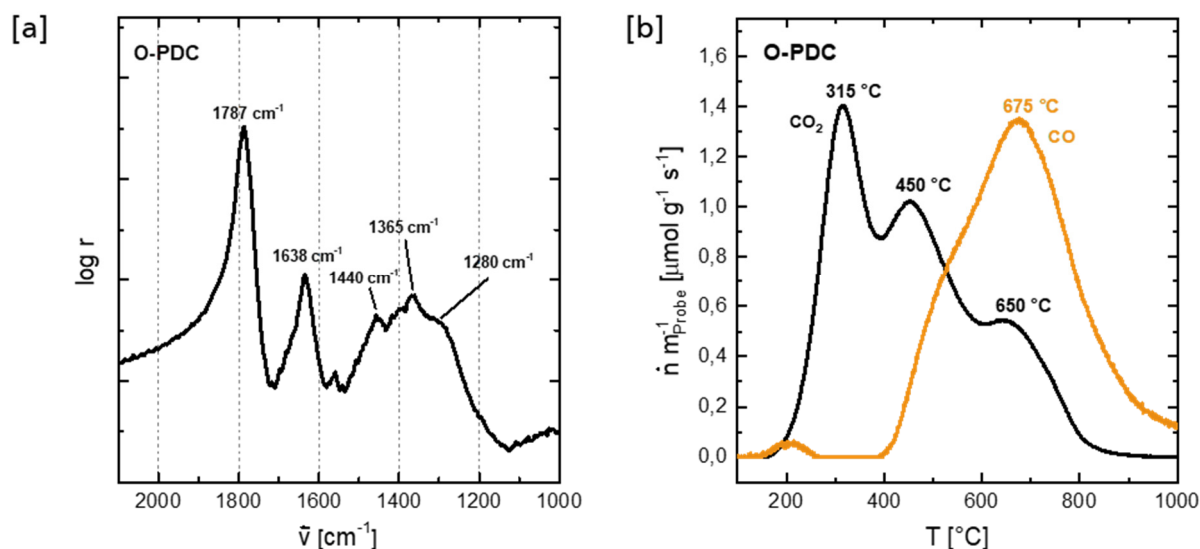


Abbildung 61: [a] DRIFT-Spektrum des unter hydrothermalen Bedingungen bei 180  $^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{HNO}_3$  oxidierten Kohlenstoffes (O-PDC). [b] Temperaturprogrammierte Desorption von O-PDC.

In der TPD-Analyse kann eine signifikante  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zwischen 200 und 800  $^{\circ}\text{C}$  sowie eine  $\text{CO}$  Entwicklung zwischen 400 und 1000  $^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden (Abbildung 61b). Die  $\text{CO}$  Emission ist bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  offensichtlich noch nicht vollständig abgeschlossen, was als Hinweis auf die Präsenz einiger hochtemperaturstabiler Oberflächenoxide gelten darf. Das  $\text{CO}_2$  Emissionsprofil zeigt dabei drei Maxima, bei 315  $^{\circ}\text{C}$ , bei 450  $^{\circ}\text{C}$  und 650  $^{\circ}\text{C}$ , die unter Berücksichtigung der Literatur der Desorption von Carboxylgruppen, Anhydriden bzw. Lactonen zugeordnet werden können. Das  $\text{CO}$  Emissionsprofil zeigt hingegen lediglich ein Maximum bei 675  $^{\circ}\text{C}$ , welches als Superposition der thermischen Zersetzung von Alkoholen, Ethern und Carbonylspezies interpretiert werden kann (Tabelle 1).

Das XPS Übersichtsspektrum von O-PDC zeigt lediglich Beiträge von Sauerstoff und Kohlenstoff, was einerseits die chemische Reinheit des polymerbasierten Kohlenstoffes belegt und andererseits Elementaranalyse als Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts legitimiert (Abbildung 109 im Anhang). Die Kurvenanpassung des  $\text{C}1\text{s}$  Regionenspektrums ergibt die Präsenz von einfach an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoff in einer Oberflächenkonzentration von 11,5 at-%, Kohlenstoff in Carbonylspezies mit 4,2 at-% sowie Kohlenstoff in Carbonsäurederivaten mit einer Konzentration von 9,3 at-% (Abbildung 62a, Tabelle 12 im Anhang). Die Betrachtung des  $\text{O}1\text{s}$  Spektrums ergibt eine Oberflächenkonzentration von 7,9 at-% für Sauerstoff in Einfachbindungen und 8,2 at-% für doppelt gebundene Sauerstoffatome (Abbildung 62b, Tabelle 13 im Anhang). Potentiometrische Titration von O-PDC zeigt eine signifikante Ionenaustauschkapazität von 4,68  $\text{mmol g}^{-1}$  was auf eine hohe Konzentration acider Oberflächengruppen hinweist (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang). Boehm Titration bestätigt dieser Interpretation, wobei ein hoher Verbrauch von  $\text{NaHCO}_3$  detektiert wird (3,00  $\text{mmol g}^{-1}$ ), was auf die Deprotonierung stark saurer Oberflächenoxide wie Carboxylgruppen hinweist. Der Verbrauch von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaOH}$  durch Deprotonierung von Oberflächenoxiden mit höherem  $\text{pK}_a$ -Wert ist mit 0,79  $\text{mmol g}^{-1}$  bzw. 0,64  $\text{mmol g}^{-1}$  dagegen deutlich geringer (Abbildung 112 im Anhang).

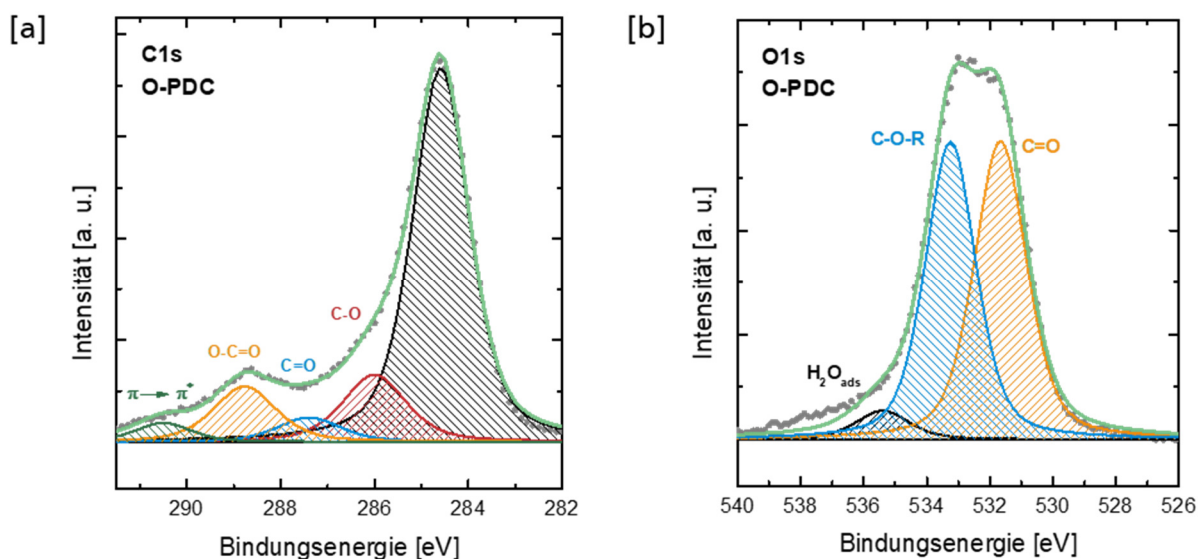


Abbildung 62: Röntgenphotoelektronenspektroskopie von O-PDC, [a] C1s Spektrum inklusive mathematischer Kurvenanpassung, [b] O1s Spektrum mit Kurvenanpassung.

Insgesamt zeigt sich, dass O-PDC das typische Produkt der  $HNO_3$ -Oxidation eines amorphen Kohlenstoffes darstellt: Durch die Einwirkung des starken Oxidationsmittels unter harschen Reaktionsbedingungen wird ein ganzes Ensemble verschiedenster Oberflächenoxide eingeführt.<sup>[119]</sup> Die strukturell ähnlichen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen sorgen im DRIFT-Spektrum für Absorptionsbanden die das Produkt sich überschneidender Absorptionsbereiche einzelner Oberflächenoxide sind (Abbildung 61a). Dies gilt vor allem für den Bereich zwischen  $1000$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ , der aufgrund der Überlagerung einer Vielzahl verschiedener Absorptionen ( $\delta O-H$ ,  $\delta C-H$ ,  $\nu C-O$ ) analytisch wenig wertvoll ist. Im Folgenden wird daher der Fokus auf die Aufklärung der Carbonylabsorption der individuellen Oberflächenoxide gelegt.

## 6.2. Charakterisierungsergebnisse der organisch-chemischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

### 6.2.1. Reduktion von oxidiertem, polymerabgeleitetem Kohlenstoff mittels $LiAlH_4$

Durch quantitative Reduktion der durch  $HNO_3$ -Oxidation eingeführten Oberflächenoxiden mit Lithiumaluminiumhydrid soll zunächst ein Referenzmaterial geschaffen werden, das keine Carbonylbande in DRIFT-Spektren aufweist. Eine quantitative Reduktion mit  $LiAlH_4$  würde ein Material hervorbringen, dessen Oberfläche ausschließlich mit Alkoholen und Ethern besetzt ist, und somit die Komplexität des Oberflächenensembles deutlich verringern (Abbildung 63). Eine derartig definiert funktionalisierte Oberfläche kann anschließend zum Beispiel als Startpunkt für das Einführen von Oberflächenoxiden mittels Spacer genutzt werden. Der mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierte Kohlenstoff wird im weiteren Verlauf als **O-PDC- $LiAlH_4$**  abgekürzt.





Menge an primären Alkoholen entstehen muss, liegt es nahe die bei 410 - 415 °C positionierte CO-Entwicklung der Zersetzung von primären Alkoholen zuzuordnen. Das Maximum des CO-Emissionsprofils bei 510 °C (Die Schulter im Differenzplot) ist dementsprechend sekundären oder phenolischen Alkoholen zuzuordnen, da eine Desorption dieser Gruppen den Bindungsbruch mehrerer C-C-Bindungen bzw. das Aufbrechen eines aromatischen Systems erfordert. Interessanterweise liegen die hier beobachteten Desorptionstemperaturen für Hydroxylgruppen 100 - 300 °C unter den in der Literatur vorgeschlagenen Temperaturen, was letztendlich den Wert selektiver Funktionalisierungsmethoden unterstreicht.<sup>[82,84–88,258]</sup> Die Unterschiede zur Literatur könnten beispielsweise Konsequenz der Untersuchung verschiedener Kohlenstoffgrundgerüste sein, da die meisten in der Literatur aufgeführten Desorptionstemperaturen Arbeiten zu graphitischen Kohlenstoffnanomaterialien entstammen (vgl. Tabelle 1, weitere Gründe für abweichende Desorptionstemperaturen werden in Kapitel 2.2.1 diskutiert).

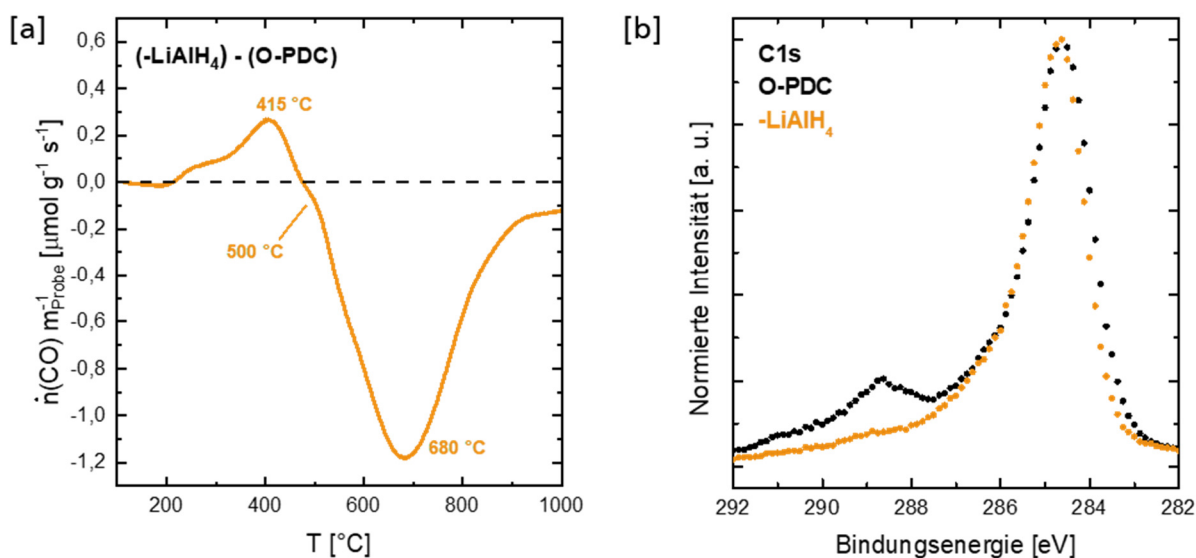


Abbildung 65: [a] TPD Differenzplot zwischen O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC. Das CO Emissionsprofil von O-PDC wurde vom CO-Profil von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> subtrahiert. [b] Vergleich der XP C1s Spektren nach der Korrektur der Energieachse und Abzug eines Shirley-Hintergrundes von O-PDC und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>.

Die durch die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion induzierten Veränderungen des Oberflächenoxidensembles von O-PDC sind in den XP C1s Spektren auch ohne Kurvenanpassung deutlich zu erkennen (Abbildung 65b). Insgesamt steigt die Oberflächenkonzentration von C-O-Spezies durch die Behandlung mit LiAlH<sub>4</sub> gegenüber O-PDC um 44 % auf 16,6 at-%, während die Konzentrationen von Carbonylkohlenstoff um 26 % auf 3,1 at-%, und Kohlenstoff gebunden in Carbonsäurederivaten um 69 % auf 2,9 at-% zurückgeht (Abbildung 113 und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang). Der Verlust von Carbonsäurederivaten wird ebenso bei der potentiometrischen Titration deutlich, wobei die Ionenaustauschkapazität um 89,7 % gegenüber O-PDC auf 0,47 mmol g<sup>-1</sup> abfällt (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang). Dabei fällt auf, dass die Titrationskurve von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> nur noch marginal gegenüber der Blank-Messung verschoben ist. Die Boehm Titration bestätigt diese Beobachtung, wobei vor allem der Verbrauch der schwachen Basen NaHCO<sub>3</sub> (-81,2 % auf 0,57 mmol g<sup>-1</sup>) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (-71,2 % auf 0,23 mmol g<sup>-1</sup>) signifikant sinkt (Abbildung 112 im Anhang).

Insgesamt kann aus den Charakterisierungsergebnissen auf eine weitgehend vollständige Reduktion geschlossen werden. Den während der TPD detektierten CO<sub>2</sub>-Emissionen widersprechen die Ergebnisse der Titrationsmethoden, die keinen signifikanten



Verbleib von Carbonsäurederivaten auf der Kohlenstoffoberfläche belegen, wobei jedoch eine Reoxidation der reduzierten Probe durch Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen werden kann.

### 6.2.2. Einführung von Acetalschutzgruppen auf oxidiertem, polymerabgeleitetem Kohlenstoff

Die intrinsische Reaktivität von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen kann in Reaktionsabläufen genutzt werden, die im Gegensatz zur quantitativen Reduktion auf eine selektive Defunktionalisierung durch den Schutz bestimmter Oberflächenoxiden vor der Reduktion durch  $\text{LiAlH}_4$  abzielen. In diesem Zusammenhang kann die Acetalbildung mit Ethylenglycol (EG) zur Unterscheidung von Carbonsäurederivaten von Carbonyl-Spezies wie Aldehyden, Ketonen oder Chinonen genutzt werden, da sie die korrespondierenden Ester mit Carbonsäurederivaten (Elektrophile mit Abgangsgruppe) und Acetale mit Carbonylgruppen (Elektrophile ohne Abgangsgruppe) bildet. Wenn das Material anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert wird, werden die Ester zu den entsprechenden Alkoholen reduziert, während Acetale als cyclische Ether inert sind. Die Acetalschutzgruppen werden durch die obligatorische saure Aufarbeitung der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion automatisch entfernt, wodurch ein potenzieller Zugang zu Kohlenstoffmaterialien ermöglicht wird, die ausschließlich mit Carbonylgruppen, Hydroxygruppen und Ethern funktionalisiert sind (Abbildung 66). Im Folgenden wird der mit Ethylenglycol umgesetzte oxidierte Kohlenstoff als **O-PDC-EG** abgekürzt, und der anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  umgesetzte und entschützte Kohlenstoff als **O-PDC-EG- $\text{LiAlH}_4$** .

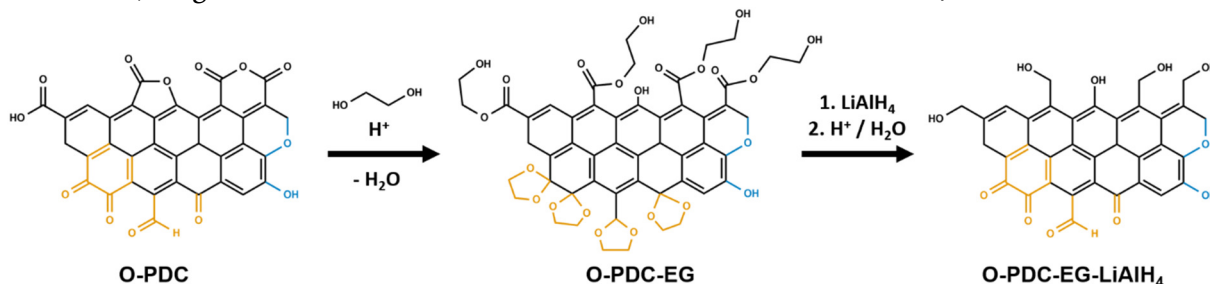


Abbildung 66: Differenzierung nach Reaktivität: Durch säurekatalysierte Reaktion mit Ethylenglycol werden Elektrophile mit Abgangsgruppe (Carbonsäurederivate) in Ester, Elektrophile ohne Abgangsgruppe (Carbonylspezies) in Acetale umgewandelt (O-PDC-EG). Als Schutzgruppe für Carbonylverbindungen werden die Acetale als cyclische Ether während der folgenden  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion nicht angegriffen. Die Carbonylfunktionen können durch Säurespaltung der Acetale wieder freigesetzt werden.

Die säurekatalysierte Umsetzung von O-PDC mit Ethylenglycol führt zu einem Anstieg des Sauerstoffgehalts von 31 Gew.-% zu 35 Gew.-% für O-PDC-EG (Tabelle 11 im Anhang). Im DRIFT-Spektrum des mit Ethylenglycol umgesetzten Kohlenstoffs ist die Carbonylbande von  $1787\text{ cm}^{-1}$  auf  $1761\text{ cm}^{-1}$  verschoben, was einen Umsatz von Anhydriden und Lactonen nahelegt, wenn die oberen Limits der in der Literatur angegebenen Absorptionsbereiche als Maßstab herangezogen werden (Tabelle 2, Abbildung 67a). Weiterhin zeigt sich eine vorher abwesende Schwingung bei  $1080\text{ cm}^{-1}$ , die jedoch sowohl auf physikalisch adsorbiertes Ethylenglycol als auch auf die Präsenz von Acetalen zurückgeführt werden kann.

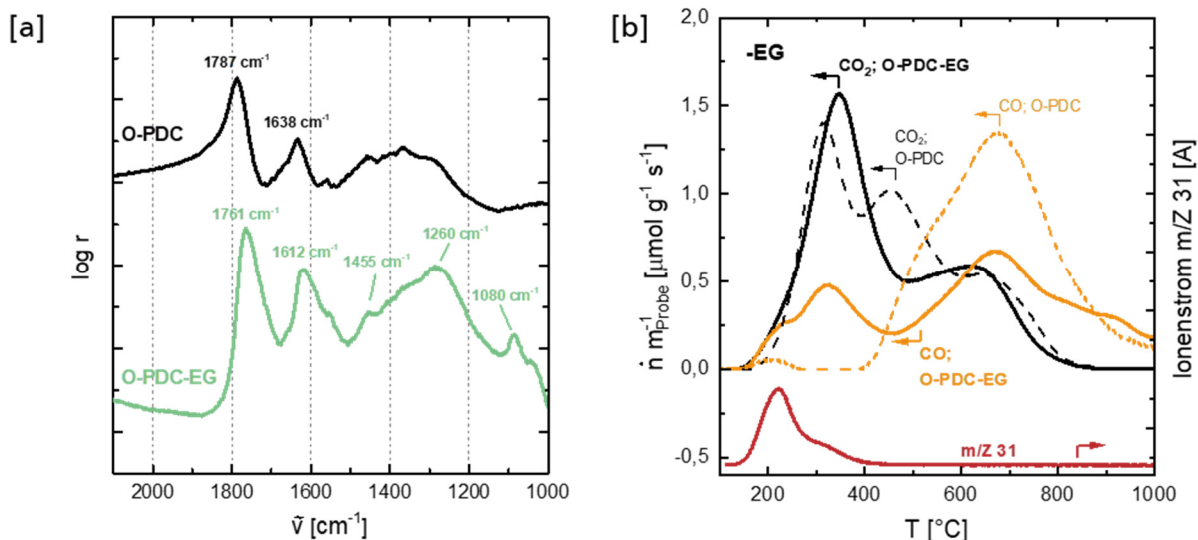


Abbildung 67: [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC und O-PDC-EG. [b] Vergleich der TPD CO und CO<sub>2</sub> Emissionsprofile von O-PDC und O-PDC-EG. Als Tracer für die Desorption von Ethylenglycolderivaten wird der Ionenstrom bei m/z 31 aufgezeichnet.

Das TPD CO<sub>2</sub>-Emissionsprofil zeigt zwei Maxima bei 345 °C und 620 °C, während das CO Profil zwei Maxima bei 325 °C und 680 °C aufweist (Abbildung 67b). Um die Desorption von Ethylenglycolderivaten zu verfolgen wurde der Ionenstrom bei einem Masse/Ladungsverhältnis von m/z 31 (CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) aufgezeichnet, wobei ein Maximum bei 220 °C und eine Schulter bei 330 °C detektiert wurden. Das Desorptionsmaximum von Ethylenglycolderivaten bei 220 °C kann dabei physikalisch adsorbiertem Ethylenglycol zugeordnet werden, da es nicht von einer signifikanten CO bzw. CO<sub>2</sub> Emission begleitet wird (Die Elektronenstoßionisation von EG führt nicht zu Fragmenten von m/z 28 bzw. m/z 44.). Die bei 330 °C detektierte Schulter hingegen geht sowohl mit einer ausgeprägten CO als auch CO<sub>2</sub> Emission einher, und kann daher der Desorption der eingeführten Ester bzw. Acetale zugeordnet werden.

Ein klareres Bild der Konsequenzen der Umsetzung mit Ethylenglycol für das Oberflächenoxidensembles kann der TPD-Differenzplot zwischen O-PDC-EG und O-PDC liefern (Abbildung 68a). Dabei können für die relative CO<sub>2</sub>-Emission insgesamt drei Minima bei 290 °C, 460 °C und 730 °C beobachtet werden und ein Maximum bei 360 °C. Die Minima fallen jeweils mit den in der Literatur angegebenen Desorptionsmaxima von Carboxylgruppen, Anhydriden und Lactonen zusammen, was einen starken Hinweis für den Umsatz dieser Oberflächengruppen mit Ethylenglycol darstellt.<sup>[85,86,88]</sup> Das Maximum in der relativen CO<sub>2</sub>-Emission bei 360 °C könnte im Umkehrschluss den neugebildeten Ethylenglycolestern zugeordnet werden. Im relativen CO-Desorptionsprofil sind ein Maximum bei 325 °C sowie ein ausgeprägtes Minimum bei 625 °C zu beobachten. Während das Minimum als Umsatz von Carbonylspezies interpretiert werden kann, korrespondiert das Maximum in der relativen CO Emission wahrscheinlich mit der Desorption der mit Ethylenglycol gebildeten Oberflächenacetale.

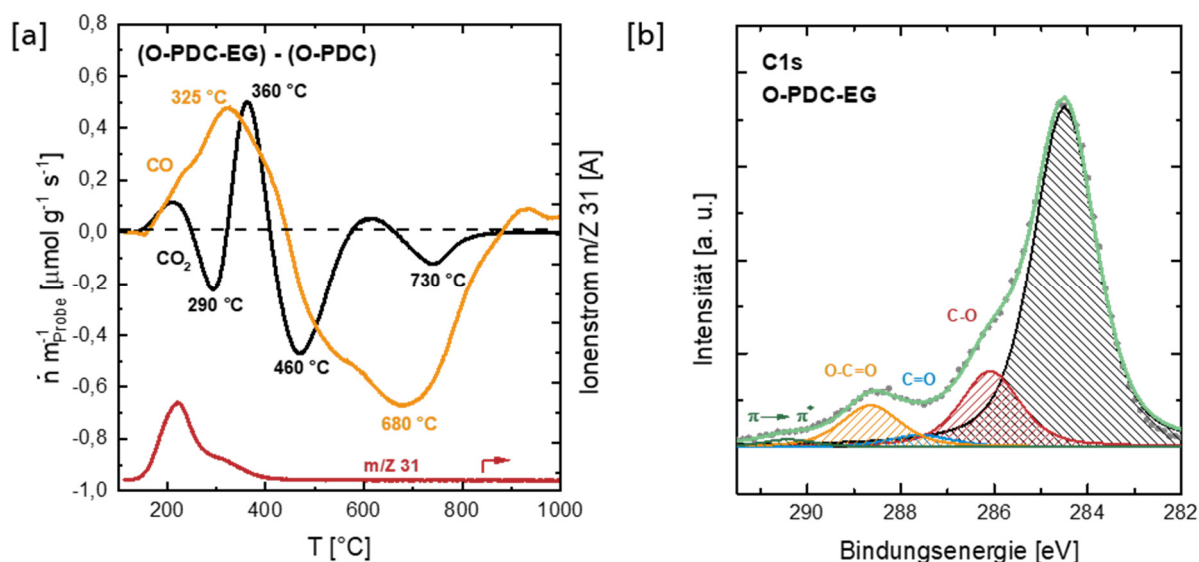


Abbildung 68: [a] TPD Differenzplot von O-PDC und O-PDC-EG. Das CO bzw. CO<sub>2</sub>-Profil von O-PDC wird von denen von O-PDC-EG subtrahiert. [b] XP C1s Spektrum mit mathematischer Kurvenanpassung von O-PDC-EG.

Die Interpretation der TPD-Analyse und DRIFT-Spektroskopie wird von der XP-Spektroskopie unterstützt, wobei die Kurvenanpassung des C1s Spektrums von O-PDC-EG gegenüber O-PDC einen signifikanten Verlust von Carbonylkohlenstoff (-37 % auf 2,6 at-%) und Kohlenstoff in Carbonsäurederivaten (-28 % auf 6,7 at %) (Abbildung 68b und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang). Weiterhin ergibt sich aus der potentiometrischen Titration von O-PDC-EG eine gleichbleibende Ionenaustauschkapazität (-6,5 % auf 4,29 mmol g<sup>-1</sup>) (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang), wohingegen Boehm-Titration einen ausgeprägten Rückgang im Verbrauch von NaHCO<sub>3</sub> (-56 % auf 1,33 mmol g<sup>-1</sup>) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (-32 % auf 0,54 mmol g<sup>-1</sup>) gegenüber O-PDC ergibt (Abbildung 112 im Anhang).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es deutliche Hinweise für die Umsetzung von Carbonsäurederivaten und Carbonylverbindungen mit Ethylenglycol gibt, womit die Voraussetzungen für den nächsten Schritt der Reaktionssequenz, der Reduktion des Acetal-geschützten Kohlenstoffes mit Lithiumaluminiumhydrid, erfüllt sind.

### 6.2.3. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Acetal-geschützten Kohlenstoffes

Durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des mit Ethylenglycol behandelten Kohlenstoffes (O-PDC-EG) sinkt der Sauerstoffgehalt von 35 Gew.-% auf 27 Gew.-% für O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> (Tabelle 11 im Anhang). Das DRIFT-Spektrum von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> weist im Gegensatz zum ohne vorherige Einführung von Schutzgruppen reduzierten Kohlenstoff (O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>) eine deutliche Carbonylbande auf, deren Maximum bei 1742 cm<sup>-1</sup> positioniert ist (Abbildung 69a). Die Carbonylbande könnte aufgrund ihrer Verschiebung Ketonen und Aldehyden zugeordnet werden, jedoch lassen die in der Literatur angegebenen Absorptionsbereiche ebenso die Zuordnung zu einigen anderen Oberflächenoxiden zu (Tabelle 2). Weiterhin liegt die Absorptionsbande substituierter C=C-Spezies an einer ähnlichen Position (1605 cm<sup>-1</sup>) wie die von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, was auf die Abwesenheit von Carbonaten hindeutet.

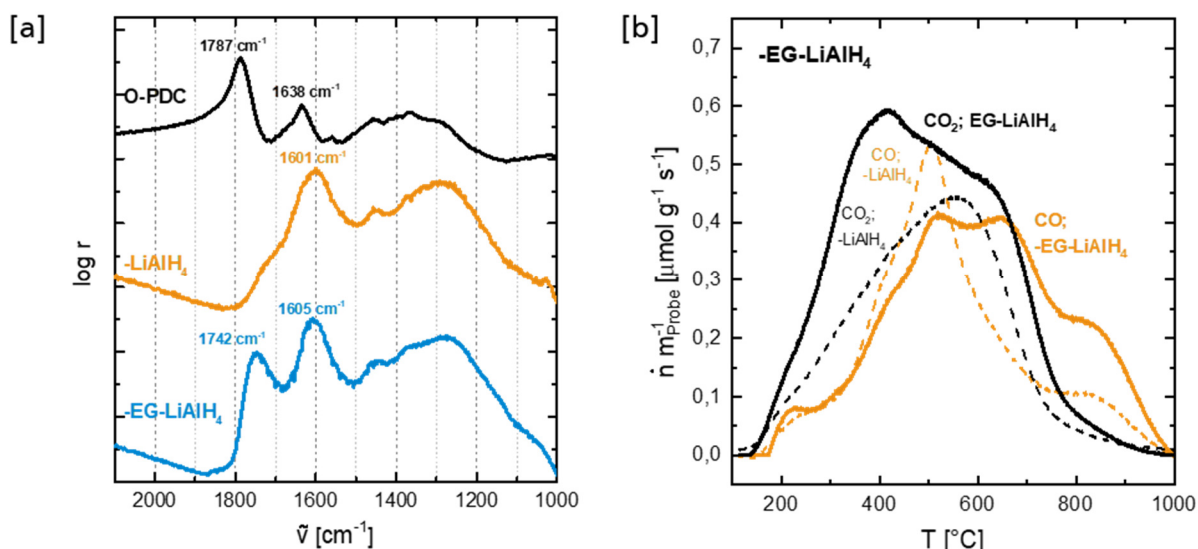


Abbildung 69: [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>. [b] Vergleich der TPD CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Emissionsprofile von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>.

Verglichen mit O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> zeigt O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> eine höhere CO (+ 28 %) und CO<sub>2</sub> (+ 50 %) Emission während der TPD-Analyse (Abbildung 69b). Das CO<sub>2</sub> Emissionsprofil zeigt dabei ein Maximum bei 410 °C sowie eine ausgeprägte Schulter bei 610 °C, was auf eine unvollständige Reduktion von Carbonsäurederivaten (Anhydride, Lactone) oder auf eine Reoxidation des Materials durch Luftsauerstoff schließen lässt. Unter Annahme einer vollständigen Reduktion unter Retention von Carbonylspezies dürfte eigentlich keine CO<sub>2</sub> Emission zu beobachten sein. Das CO-Emissionsprofil von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> weist eine große Ähnlichkeit zu dem von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> auf, wobei die CO Emission im Bereich um 500 °C im Vergleich geringer ist, und zusätzlich ein Maximum bei 670 °C sowie eine ausgeprägte Schulter bei 850 °C detektiert werden. Die Abnahme in der CO-Entwicklung bei 500 °C gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> kann als geringere Oberflächenkonzentration von sekundären Alkoholen bzw. Phenolen interpretiert werden, die entstanden wären, wenn Carbonylspezies nicht über Acetale vor der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion geschützt wären. Die zusätzlichen Maxima bei 670 °C und die Schulter bei 850 °C sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Carbonylspezies zuzuordnen, da sie in Abwesenheit von Acetalschutzgruppen offensichtlich reduzierbar sind (im Vergleich mit dem CO-Emissionsprofil von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>). Diese Interpretation wird auch von der Literatur gestützt. [82,84,87,91,258]

Der TPD Differenzplot zwischen O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC zeigt ein Maximum in der relativen CO Emission bei 410 °C sowie ein Minimum bei 685 °C (Abbildung 70a). Diese Beobachtung kann auf eine Zunahme in der relativen Konzentration primärer Alkohole sowie auf die Abnahme der relativen Konzentration von Carbonylspezies zurückgeführt werden. Die Differenz der CO-Emissionsprofile von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> verdeutlicht die bereits diskutierten Unterschiede: Das Minimum in der relativen CO-Entwicklung bei 500 °C kann vermutlich auf eine niedrigere Konzentration von sekundären bzw. phenolischen Alkoholen zurückgeführt werden, wohingegen das Maximum bei 670 °C und die Schulter bei 850 °C auf eine höhere Konzentration (relativ zu O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>) von Carbonylspezies hinweist.

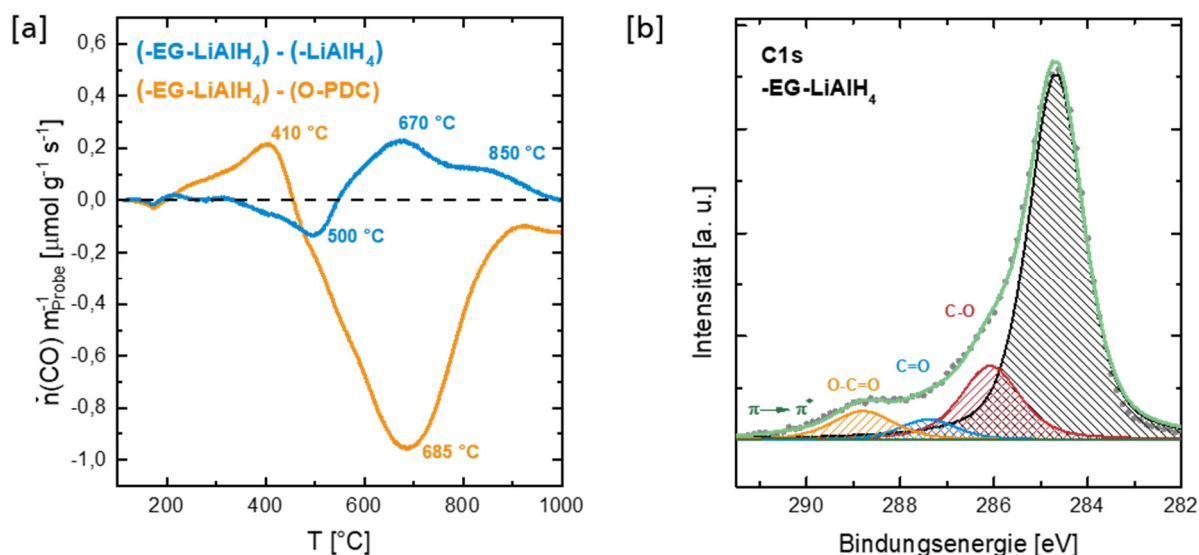


Abbildung 70: [a] TPD Differenzplot der CO Emissionsprofile von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC bzw. O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>. Die CO-Emissionsprofile von O-PDC bzw. O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> werden von dem von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> subtrahiert. [b] XP C1s Spektrum inklusive mathematischer Kurvenanpassung von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>.

Verglichen mit dem mit Ethylenglycol umgesetzten polymerabgeleiteten Kohlenstoff O-PDC-EG zeigt die Kurvenanpassung des XPS C1s Spektrums eine Zunahme der Oberflächenkonzentration von C-O Spezies (+ 10 % auf 13,6 at-%) und Carbonylspezies (+ 36 % auf 3,7 at-%), sowie eine Abnahme in der Oberflächenkonzentration von Carbonsäurederivaten (-18 % auf 5,5 at-%) (Abbildung 70b und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang). Potentiometrische Titration ergibt eine Ionenaustauschkapazität ( $2,28 \text{ mmol g}^{-1}$ ) die signifikant unter der von O-PDC liegt ( $4,58 \text{ mmol g}^{-1}$ ), jedoch deutlich höher als die von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> ( $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$ ) (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang). Boehm Titration ergibt ein ähnliches Bild, verglichen mit O-PDC ist der Verbrauch der schwachen Basen NaHCO<sub>3</sub> (-54 % auf  $1,38 \text{ mmol g}^{-1}$ ) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (-59 % auf  $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$ ) signifikant geringer, jedoch deutlich höher als der bei O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> beobachtete Verbrauch (Abbildung 112).

Insgesamt ergibt sich ein ambivalentes Bild des Erfolges der Reaktionssequenz. Auch wenn es deutliche Hinweise auf den Erfolg der Schutzgruppenstrategie gibt, so gibt es ebenso deutliche Hinweise auf eine unvollständige Reduktion bzw. eine Reoxidation unter Luftsauerstoff.

#### 6.2.4. Veretherung des LiAlH<sub>4</sub>-reduzierten Kohlenstoffes mit Chloressigsäure

Der mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierte Kohlenstoff (O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, ohne Einsatz von Schutzgruppen) kann aufgrund seiner definierten Oberflächenfunktionalisierung aus Ethern und Hydroxygruppen als Startpunkt für das Einführen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen über Spacer dienen. Von großem Vorteil ist dabei die Abwesenheit einer Carbonylbande im DRIFT-Spektrum des Ausgangsmaterials, da der Reaktionserfolg bei Einführung einer Spacer-gebundenen Struktur, die eine Carbonylfunktion aufweist einfach überprüft werden kann. Die nach der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion ubiquitären Hydroxygruppen können dabei als Nucleophile genutzt werden, um sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen über entsprechende Elektrophile einzuführen. Für das gezielte Einbringen von Carboxylgruppen wurde Chloressigsäure genutzt (abgekürzt als **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH**), Phenylester wurden durch Umsetzung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Benzoylchlorid erhalten (abgekürzt als **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-**



**BzCl**) während Methylether durch Methylierung der Hydroxygruppen mittels Dimethylsulfat eingebracht wurden(abgekürzt als **O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me**)(Abbildung 71).

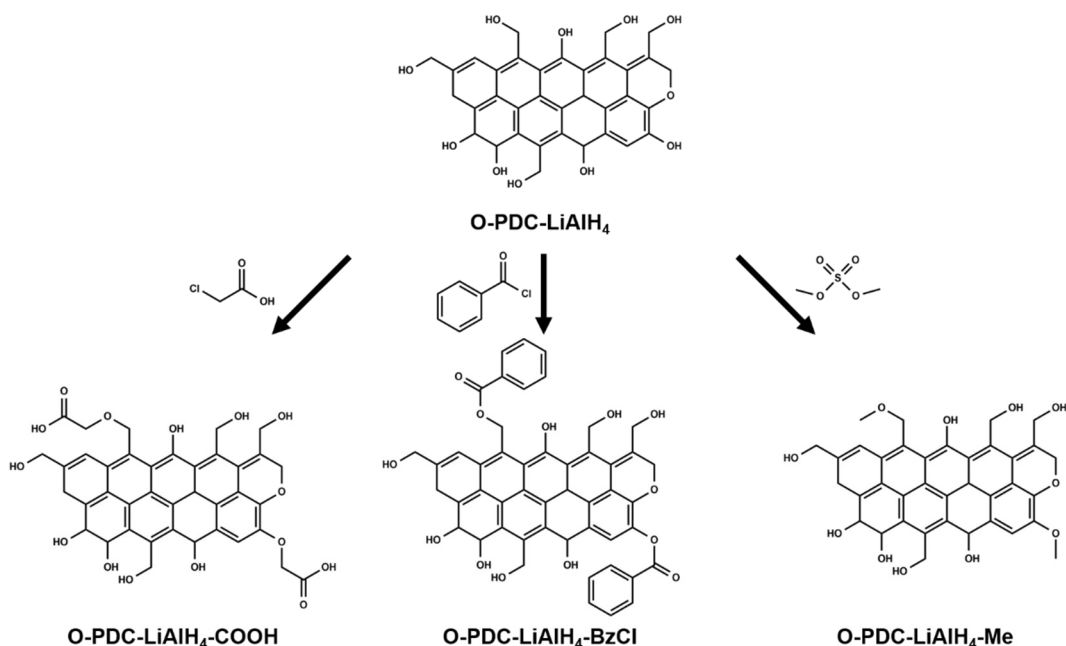


Abbildung 71: Nutzung eines definierten Ensembles von Oberflächenoxiden für ein kontrolliertes Einbringen von Oberflächenfunktionalitäten durch chemisches Pfropfen. Ubiquitäre Hydroxygruppen von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> werden als Nucleophile zur Einführung von Carboxylgruppen über Chloressigsäure, von Phenylestern durch Benzoylchlorid und Methylethern via Dimethylsulfat verwendet.

Die Umsetzung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Chloressigsäure geht einher mit einem ausgeprägten Anstieg des Sauerstoffgehalts, von 21 Gew.-% für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> auf 36 Gew.-% für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH (Tabelle 11 im Anhang). Des Weiteren wird im DRIFT Spektrum von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH eine signifikante Carbonylbande beobachtet, deren Maximum bei 1727 cm<sup>-1</sup> liegt (Abbildung 72a). Die Position der Carbonylbande liegt innerhalb des Absorptionsbereiches, dem Carboxylgruppen in der Literatur zugeordnet werden (Tabelle 2). Zusätzlich verschiebt sich die C=C-Absorption von 1601 cm<sup>-1</sup> für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> auf 1631 cm<sup>-1</sup> für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH, was als Hinweis auf die Anwesenheit von Carbonat-Spezies dienen kann.

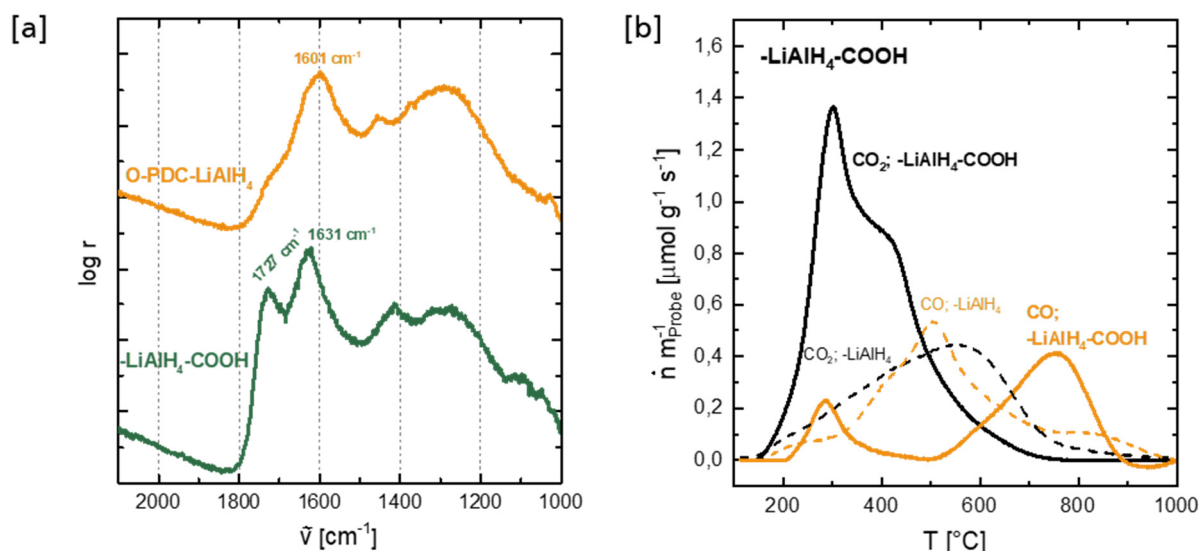


Abbildung 72 [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH. [b] Vergleich der TPD CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Emissionsprofile von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> sowie O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH.

Die TPD Analyse zeigt einerseits einen ausgeprägten Anstieg der CO<sub>2</sub>-Emission (+67 %) für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH im Vergleich zu O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und andererseits einen Rückgang der CO (-33 %) Emissionen (Abbildung 72b). Das CO<sub>2</sub> Emissionsprofil weist ein deutliches Maximum bei 300 °C, sowie eine Schulter bei 395 °C auf. Während das Maximum klar der Decarboxylierung der eingeführten Carboxylspezies zugeordnet werden kann<sup>[86,88]</sup>, ist die Schulter vermutlich auf die Desorption von Anhydriden zurückzuführen. Anhydride entstehen durch die thermisch induzierte Kondensation benachbarter Carboxylgruppen während der TPD-Messung selbst, wobei diese Transformation eine verbreitete Nebenreaktion von TPD-Analysen darstellt.<sup>[82,258]</sup> Der Literaturvergleich zeigt, dass sich die über Spacer eingebrachte Carboxylgruppen ähnlich wie direkt auf dem Kohlenstoffgrundgerüst gebundene Carbonsäuregruppen verhalten, was darauf hindeutet, dass der Spacer (bzw. die Etherbrücke des Spacers) eine höhere thermische Stabilität als die Carboxylgruppe aufweist. Das CO Emissionsprofil weist zwei grundlinienseparierte Maxima bei 285 °C und 755 °C auf, was auf eine nahezu vollständige Umsetzung der Hydroxylgruppen von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Chloressigsäure hindeutet (verdeutlicht durch den Vergleich der CO Emissionsprofile von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH). Das CO Emissionsmaximum bei 285 °C könnte auf die Desorption der Etherbrücke der eingeführten Glycolsäurederivate zurückgeführt werden, wohingegen das bei 785 °C beobachtete Desorptionsmaximum eher auf die Zersetzung von Carbonylspezies hindeutet. Diese Carbonylspezies könnten durch Reoxidation entstehen, da die Reaktion von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Chloressigsäure bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt wurde.

Die mathematische Kurvenanpassung des C1s XP-Spektrums von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH zeigt eine gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> weitgehend gleichbleibende Oberflächenkonzentration von C-O Spezies (- 8 % auf 15,3 at-%), eine leichte Zunahme der Konzentration von Carbonylspezies (+ 18 % auf 3,7 at-%), sowie eine ausgeprägte Zunahme der Oberflächenkonzentration von Carbonsäurederivaten (+134 % auf 6,8 at-%) (Abbildung 73a und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang).

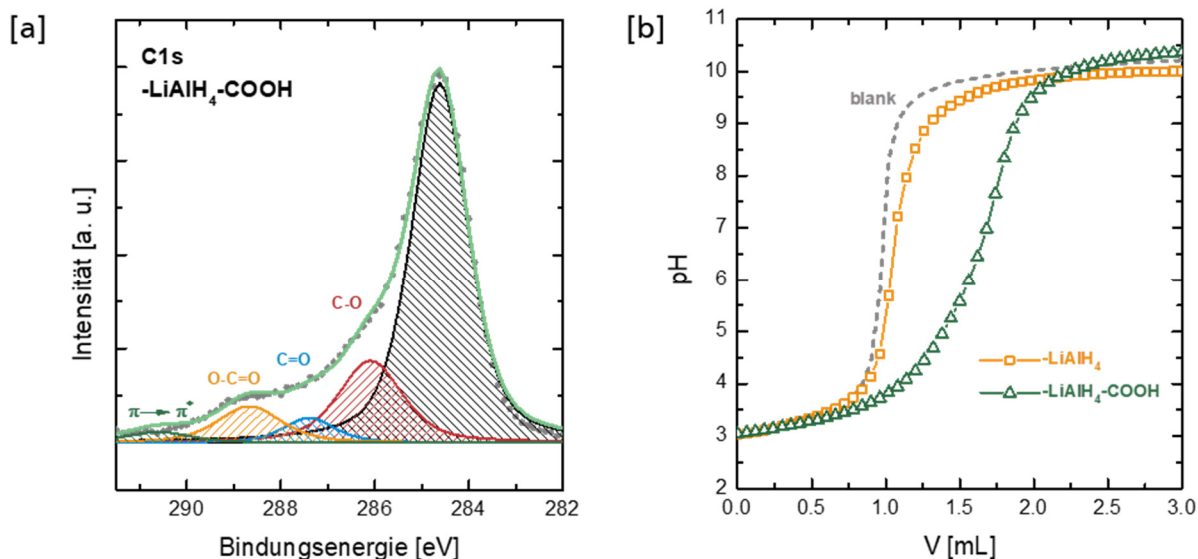


Abbildung 73: [a] XP C1s Spektrum von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> sowie mathematische Kurvenanpassung. [b] Potentiometrische Titration von je 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> sowie O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH. Die mit „Blank“ gekennzeichnete Titration stellt eine Messung mit reinem Elektrolyten ohne Kohlenstoffprobe dar.

Das Einführen von Carboxylgruppen macht sich besonders beim Vergleich der potentiometrischen Titration von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH bemerkbar, wobei die Ionenaustauschkapazität durch die Umsetzung mit Chloressigsäure um den Faktor 6 (auf 3,08 mmol g<sup>-1</sup>) gesteigert werden kann (Abbildung 73b und Abbildung 111 im Anhang). Diese Zunahme der Oberflächenacidität wird ebenso von den Ergebnissen der Boehm Titration widerspiegelt, wobei eine ausgeprägte Zunahme des Verbrauchs von NaHCO<sub>3</sub> (+344 % auf 1,96 mmol g<sup>-1</sup>) gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> beobachtet werden kann (Abbildung 112).

### 6.2.5. Veresterung des LiAlH<sub>4</sub>-reduzierten Kohlenstoffes mit Benzoylchlorid

Die Umsetzung von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Benzoylchlorid führt zu einem Anstieg des Sauerstoffgehalts von 21 Gew.-% für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> auf 32 Gew.-% für O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl (Tabelle 11 im Anhang). Im DRIFT-Spektrum von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl kann eine deutliche Carbonylbande beobachtet werden, deren Maximum sich bei 1720 cm<sup>-1</sup> befindet (Abbildung 74a). Diese Position liegt innerhalb des Absorptionsbereiches der in der Literatur Estern zugeordnet wird (Tabelle 2). Die C=C-Absorptionsbande von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl liegt bei 1603 cm<sup>-1</sup> und damit im selben Bereich wie die Bande bei O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, was auf die Abwesenheit von Carbonatspezies und damit auf die Abwesenheit einer signifikanten Reoxidation des Kohlenstoffes mit Carbonsäurederivaten hindeutet.

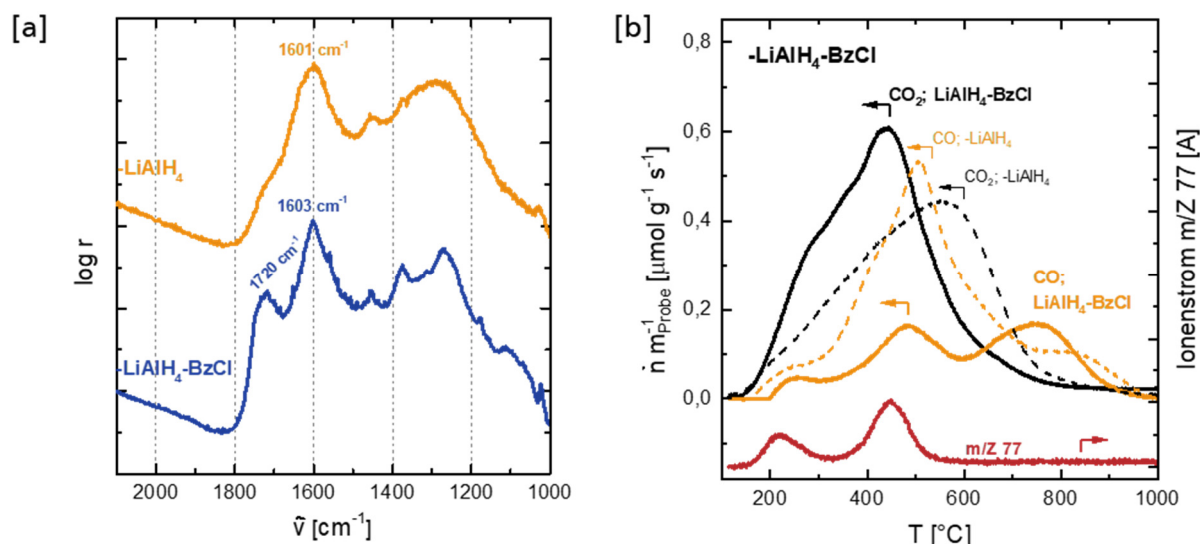


Abbildung 74: [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl. [b] Vergleich der TPD CO und CO<sub>2</sub>-Emissionsprofile von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl. Der Ionenstrom auf dem Masse/Ladungsverhältnis m/z 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) wird als Tracer für die Zersetzung von Phenylderivaten genutzt.

Zusätzlich zu den CO und CO<sub>2</sub>-Emissionsprofilen wurde die Zersetzung der Phenylester während der TPD-Analyse über den Ionenstrom bei dem Masse/Ladungsverhältnis m/z 77 verfolgt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) (Abbildung 74b). Der Ionenstrom bei m/z 77 zeigt zwei Maxima, wobei eines bei 205 °C und das andere bei 445 °C positioniert ist. Die Beobachtung von zwei Desorptionsmaxima deutet auf die Präsenz sowohl von physikalisch adsorbierten als auch kovalent gebundenen Phenylderivaten hin. Diese Situation spiegelt auch das CO<sub>2</sub> Emissionsprofil wider, welches ein Maximum bei 445 °C aufweist, und eine ausgeprägte Schulter bei 310 °C. Dem Maximum bei 445 °C kann dementsprechend die Zersetzung der kovalent an Oberflächenalkohole gebundenen Phenylester zugeordnet werden, wohingegen die Schulter bei tieferen Temperaturen vermutlich Konsequenz der Fragmentierung von physikalisch adsorbierten Benzoesäurederivaten in der Ionenquelle des Massenspektrometers ist. Im CO-Emissionsprofil können zwei Maxima bei 485 °C und 750 °C beobachtet werden, was ein Hinweis auf die Präsenz von Hydroxygruppen bzw. Carbonylspezies ist. Die CO Emission im Bereich zwischen 300 und 600 °C, die der Desorption von Alkoholen zugeordnet werden kann, ist gegenüber dem Ausgangsmaterial O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> deutlich verringert, was auf einen Umsatz von Oberflächenhydroxygruppen mit Benzoylchlorid hindeutet. Obwohl die Synthese unter Schutzgas durchgeführt wurde, ist dennoch eine erhöhte Konzentration von Carbonylspezies im Vergleich zu O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> zu beobachten (CO Emission zwischen 600 und 900 °C), die auf Reoxidation der Kohlenstoffoberfläche zurückgeführt werden kann. Mit 445 °C zeigen die eingeführten Phenylester eine vergleichsweise niedrige Desorptionstemperatur; in der Literatur wird für (cyclische) Lactone meist Desorptionsbereiche um 650 °C angenommen.<sup>[82,85,88,89,258]</sup> Diese Diskrepanz weist auf die Tatsache hin, dass die aufgefropften Strukturen letztlich immer nur so stabil wie der genutzte Spacer sein können. Die Verknüpfung der eingebrachten Strukturen mit der Kohlenstoffoberfläche über Heteroatombrücken verursacht in diesem Kontext oft geringe thermische Stabilitäten. Die Auswertung des XPS C1s Spektrums ergibt einen Rückgang von C-O (-18 % auf 13,5 at-%) und C=O Spezies (-11 % auf 2,8 at-%), und wie erwartet eine Zunahme der Oberflächenkonzentration von Kohlenstoff gebunden in Carbonsäurederivaten (+28 % auf 3,7 at-%) (Abbildung 113 und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang). Potentiometrische Titration von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl ergibt einen Zuwachs der Ionenaustauschkapazität gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> (von 0,47 mmol g<sup>-1</sup> auf 1,61 mmol g<sup>-1</sup>)

(Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang), die Boehm Titration ergibt einen Rückgang im Verbrauch von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NaOH}$ , während ein Zuwachs im Verbrauch von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (+30 % auf  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ) verzeichnet werden kann (Abbildung 112 im Anhang).

## 6.2.6. Veretherung des $\text{LiAlH}_4$ -reduzierten Kohlenstoffes mit Dimethylsulfat

Die Umsetzung von O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  mit Dimethylsulfat führt wie erwartet zu einem Rückgang des Sauerstoffgehalts von 21 Gew.-% für O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  auf 18 Gew.-% für O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$  (Tabelle 11 im Anhang). Das DRIFT-Spektrum von O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$  weist eine klare Carbonylabsorption bei  $1735 \text{ cm}^{-1}$  auf, was als deutliches Zeichen einer Reoxidation des Materials interpretiert werden muss (Abbildung 75a). Des Weiteren weist die  $\text{C}=\text{C}$  Absorption gegenüber O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  keine Verschiebung auf, was zumindest eine Reoxidation mit Carbonatspezies ausschließt. Der Erfolg der Veretherung von Oberflächenhydroxygruppen kann anhand des Auftretens einer vorher nicht beobachteten Absorptionsbande bei  $1117 \text{ cm}^{-1}$  belegt werden, die im typischen Spektralbereich der  $\nu\text{C-O}$  Schwingung von Methylethern liegt.<sup>[259]</sup>

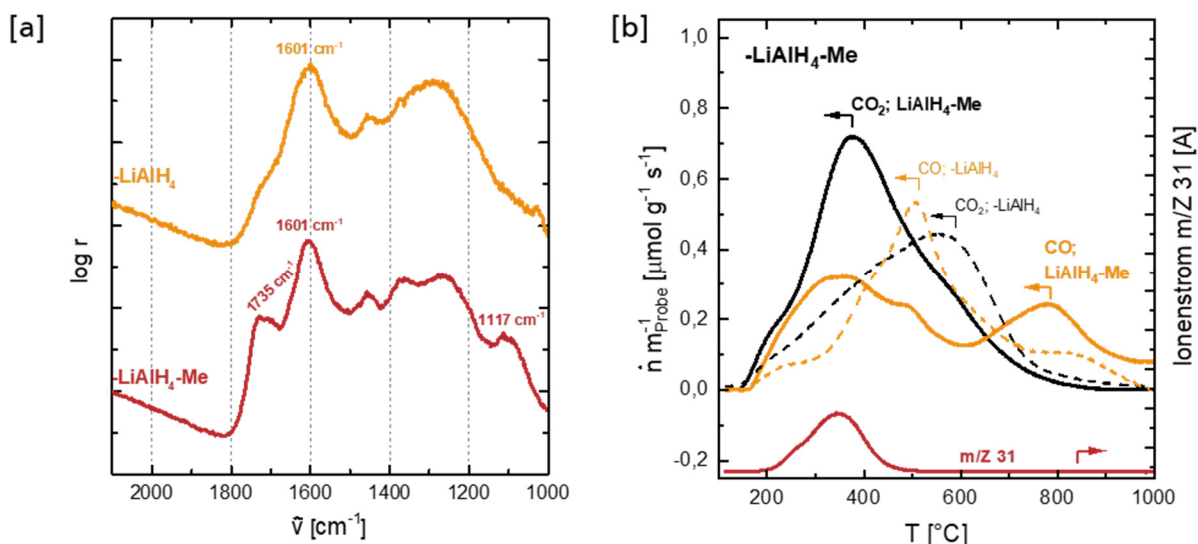


Abbildung 75: [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  und O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$ . [b] Vergleich der TPD  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$  Emissionsprofile von O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  und O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$ . Der Ionenstrom auf dem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z$  31 ( $\text{CH}_3\text{O}^+$ ) wird als Tracer für die Zersetzung von Methoxygruppen genutzt.

Während der TPD-Analyse von O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$  wurde der Ionenstrom bei einem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z$  31 ( $\text{CH}_3\text{O}^+$ ) genutzt, um die Desorption von Methoxyspezies zu verfolgen (Abbildung 75b). Dabei zeigt der Ionenstrom ein Maximum bei  $345^\circ\text{C}$ . Die  $\text{CO}_2$ -Emission steigt gegenüber O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  signifikant (+25 %), wobei das  $\text{CO}_2$  Profil ein Maximum bei  $370^\circ\text{C}$  aufweist. Die Detektion von  $\text{CO}_2$  als Konsequenz der Methylierung von O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  ist dabei eher unwahrscheinlich, womit nur Nebenreaktionen bzw. Reoxidation der Kohlenstoffoberfläche als Ursache für die gegenüber O-PDC- $\text{LiAlH}_4$  erhöhte  $\text{CO}_2$  Emission in Frage kommen. Das CO Emissionsprofil weist insgesamt drei Maxima bei  $350^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  und  $780^\circ\text{C}$  auf, wobei das erste Maximum aufgrund der Koinzidenz mit dem Maximum im Ionenstrom bei  $m/z$  31 der Desorption der eingeführten Methylether zugeordnet werden kann. Das zweite Maximum deutet auf nicht umgesetzte Hydroxygruppen hin, während das dritte Maximum bei  $780^\circ\text{C}$  auf die Präsenz von Carbonylspezies hinweist. Carbonylspezies sind vermutlich eine Konsequenz von Reoxidation, und auch für die Anwesenheit der Carbonylbande im DRIFT-Spektrum von O-PDC- $\text{LiAlH}_4\text{-Me}$  verantwortlich. Im Vergleich scheint die Zersetzungstemperatur für die eingeführten Methylether mit  $345^\circ\text{C}$  weit niedriger zu sein (um  $270 - 450^\circ\text{C}$ ) als der in der Literatur für Ether vorgeschlagene Zersetzungsbereich, was erneut



---

auf die geringe thermische Stabilität von Strukturen hindeutet, die durch Heteroatombrücken an der Kohlenstoffoberfläche befestigt sind.<sup>[82,85,87,88,91]</sup> Die mathematische Kurvenanpassung des XPS C1s Spektrums von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me ergibt erwartungsgemäß einen ausgeprägten Anstieg der Oberflächenkonzentration von C-O-Spezies (+15 % auf 19,1 at-%), weiterhin wird auch ein Anstieg von C=O (+31 % auf 4,7 at-%) und O-C=O-Spezies (+37 % auf 4,0 at-%) gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> verzeichnet (Abbildung 113 und Tabelle 12 im Anhang; für eine Analyse des XPS O1s Beitrags siehe Tabelle 13 und Abbildung 114 im Anhang). Der Konzentrationsanstieg von Carbonsäurederivaten (durch Reoxidation) gegenüber O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> schlägt sich auch in einer erhöhten Ionenaustauschkapazität (0,47 vs. 1,35 mmol g<sup>-1</sup>) nieder (Abbildung 110 und Abbildung 111 im Anhang), wobei Boehm Titration insgesamt einen vergleichbaren Verbrauch an NaHCO<sub>3</sub> (-17 % auf 0,47 mmol g<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (+3,2 % auf 0,24 mmol g<sup>-1</sup>) und NaOH (-23,6 % auf 0,24 mmol g<sup>-1</sup>) zwischen O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me ergibt (Abbildung 112 im Anhang).

### 6.3. Charakterisierungsergebnisse der thermisch-hydrolytischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Über *Spacer* mit der Kohlenstoffoberfläche verknüpfte sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen unterscheiden sich mit hoher Wahrscheinlichkeit in ihrer Struktur und damit in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften von durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts aufgetragenen Oberflächenoxiden. Die durch Oxidation eingebrachten Sauerstoffoberflächengruppen können beispielsweise in zyklischen Strukturen vorkommen (Lactone, Ether) und können zudem mit dem Kohlenstoffgrundgerüst konjugiert sein. Eigenschaften wie die Position der Carbonylabsorption zeigen eine hohe Sensitivität bezüglich der chemischen Umgebung der individuellen funktionellen Gruppe.<sup>[259]</sup> Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, soll im Folgenden versucht werden, eine Isolation bzw. Anreicherung von Oberflächenoxiden zu erreichen, die durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts eingebracht wurden, um eine Aufklärung analytischer Parameter (hauptsächlich die Position der Carbonylabsorption in DRIFT-Spektren) zu ermöglichen. Hierbei liegt der Fokus vor allem auf Carbonsäurederivaten auf Kohlenstoffoberflächen, die durch thermische Desorption, alkalische Hydrolyse und (Re-)Kondensation gezielt entfernt, bzw. in einander umgewandelt werden können.

#### 6.3.1. Anreicherung von Lactonen auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Zunächst wird die gezielte thermische Desorption einzelner Oberflächenoxide untersucht, in dem ein HNO<sub>3</sub>-oxidiertes polymerabgeleiteter Kohlenstoff (O-PDC) in inerter Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (angelehnt an DÜNGEN et al.<sup>[87]</sup>) ausgeheizt wird, und die so erhaltenen Materialien mittels TPD und DRIFTS charakterisiert werden (die thermisch behandelten Materialien werden im Folgenden als **O-PDC-HeXXX°C** abgekürzt, wobei XXX die Ausheiztemperatur bezeichnet.).

Abbildung 76a zeigt die TPD CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofile des oxidierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffes, der als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der gezielten thermischen Desorption diente. Dieser weist im Wesentlichen die Eigenschaften des bereits in Kapitel 6.1 diskutierten oxidierten Kohlenstoffes auf, mit Maxima im CO<sub>2</sub>-Emissionsprofil bei 340, 400 und 650 °C, die der Desorption von Carboxylgruppen, Säureanhydriden und Lactonen zugeordnet werden können. Das CO Emissionsprofil besitzt ein ausgeprägtes Maximum bei 680 °C, welches eine Superposition der thermischen Zersetzung von

Alkoholen, Carbonylspezies und Ethern zugeordnet werden kann (Tabelle 1). Neben CO<sub>2</sub> und CO kann auch eine ausgeprägte Entwicklung von Wasser zwischen 150 und 400 °C beobachtet werden, die auf eine thermisch induzierte Kondensation benachbarter Gruppen zurückgeführt werden kann. Im Einzelnen ist die Wasseremission Konsequenz der Entstehung von Säureanhydriden durch Kondensation von Carboxylgruppen, der Entstehung von Lactonen durch die Kondensation von Carboxylgruppen und Alkoholen sowie der Entstehung von Ethern durch die Kondensation von Alkoholen.

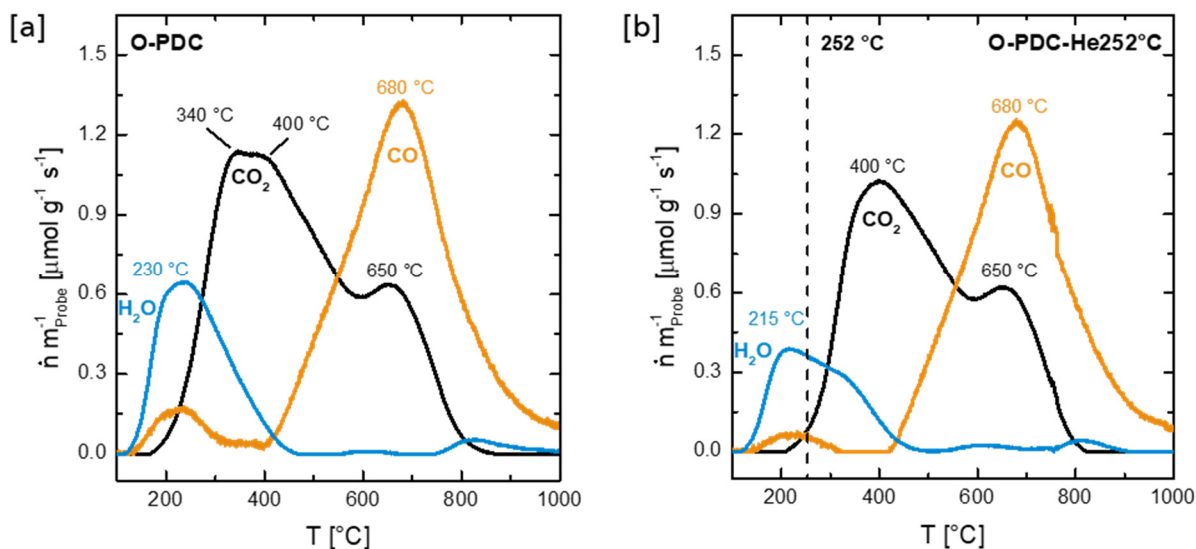


Abbildung 76: [a] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption von O-PDC. [b] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption einer bei 252 °C in Helium ausgeheizten O-PDC Probe.

Der bei 252 °C ausgeheizte Kohlenstoff (O-PDC-He252 °C) zeigt gegenüber dem Ausgangsmaterial (O-PDC) vor allem Unterschiede im CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofil (Abbildung 76b). Diese sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Decarboxylierung thermisch labiler Carboxylgruppen während des Ausheizens bei 252 °C zurückzuführen, wobei das bei O-PDC beobachtete CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaximum bei 340 °C verschwindet. Aufgrund der geringeren Konzentration von Carboxylgruppen auf der Oberfläche von O-PDC-He252 °C ist das Auftreten von Kondensationsreaktionen unwahrscheinlicher, wobei die Emission von Wasser zwischen 150 und 400 °C gegenüber O-PDC sinkt.

Der bei 315 °C ausgeheizte oxidierte Kohlenstoff zeigt einen weiteren Rückgang der CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O-Emissionen (Abbildung 77a). Dabei verschiebt sich das Tieftemperaturmaximum der CO<sub>2</sub> Emission im Vergleich mit O-PDC-He252 °C von 400 auf 450 °C, was auf eine quantitative Desorption von Carboxylgruppen hinweist, wobei Anhydride (450 °C) und Lactone (650 °C) als CO<sub>2</sub>-Emittenten während auf der Kohlenstoffoberfläche verbleiben. Aufgrund des Verlusts von Carboxylgruppen muss die zwar verringerte, aber immer noch signifikante Emission von Wasser auf Kondensationsreaktionen unter Alkoholen zurückgeführt werden, deren thermische Zersetzung erst im Bereich um 500 °C stattfindet.

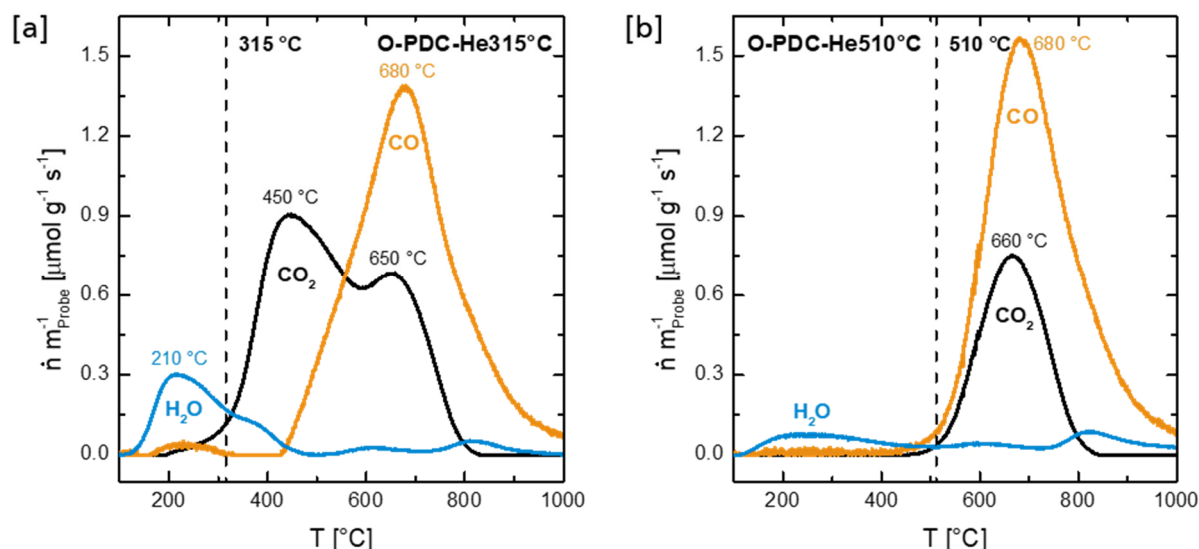


Abbildung 77: [a] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption einer bei 315 °C in Helium ausgeheizten O-PDC Probe. [b] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption einer bei 510 °C in Helium ausgeheizten O-PDC Probe.

Die Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 510 °C führt erneut zu einem Rückgang der CO<sub>2</sub> Emission, wobei der Verlust des Desorptionsmaximums bei 450 °C (bei O-PDC-He315°C) die thermische Zersetzung von Säureanhydriden anzeigt (Abbildung 77b). Die thermische Behandlung bei 510 °C beeinflusst nun auch das CO Emissionsprofil, dessen Onset sich im Vergleich zu O-PDC-He315°C von 430 °C zu Temperaturen um 500 °C verschiebt. Dies lässt sich mit dem Verlust von Alkoholen erklären (siehe Kapitel 6.2), wobei diese Interpretation auch von der im Vergleich zu O-PDC-He315°C signifikant geringeren H<sub>2</sub>O-Emission unterstützt wird.

Eine weitere Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 620 °C führt zu einer Verringerung der CO<sub>2</sub> Emission sowie zu einer Verschiebung des CO<sub>2</sub> Desorptionsmaximums im Vergleich zu O-PDC-He510°C von 660 °C auf 715 °C, was auf einen partiellen Verlust von Lactonen hindeutet (Abbildung 78a). Des Weiteren nimmt die CO Emission im Vergleich zu O-PDC-He510°C deutlich ab und verschiebt sich von 680 auf 730 °C, was auf den vollständigen Verlust von Alkoholen und eine partielle Desorption von Carbonylspezies zurückgeführt werden kann.

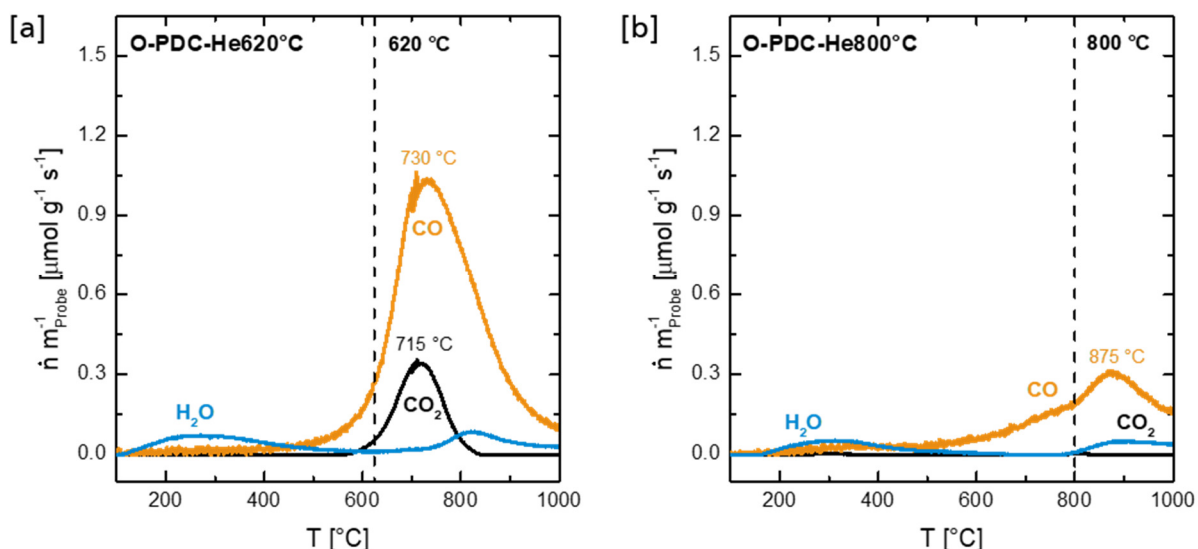


Abbildung 78: [a] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption einer bei 620 °C in Helium ausgeheizten O-PDC Probe. [b] Emissionsprofile von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O während der temperaturprogrammierten Desorption einer bei 800 °C in Helium ausgeheizten O-PDC Probe.

Die Temperaturbehandlung von O-PDC bei 800 °C führt zum vollständigen Verlust aller CO<sub>2</sub>-Emittenten (Carbonsäurederivate) (Abbildung 78b). Auch die CO Emission ist im Vergleich zu O-PDC-He620°C stark reduziert, wobei sich das Maximum von 730 °C auf 875 °C verschiebt. Die Position des CO Desorptionsmaximums deutet auf den Verbleib von hochtemperaturstabilen Carbonylgruppen und Ethern hin.

Die zunehmende Desorption sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen mit steigender Ausheiztemperatur führt zunächst zu einer signifikanten Abnahme der Intensität der Carbonylbande (zwischen 1700 und 1850 cm<sup>-1</sup>) im Verhältnis zur Intensität der C=C-Bande bei ~1630 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 79). Neben dieser Intensitätsabnahme kann eine Verschiebung des Carbonylabsorptionsmaximums von 1787 cm<sup>-1</sup> auf 1771 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden, wenn die Ausheiztemperatur von 315 auf 510 °C erhöht wird. Der Vergleich der TPD CO<sub>2</sub> Emissionsprofile von O-PDC-He315°C und O-PDC-He510°C legt vor allem den Verlust von Säureanhydriden als Ursache der Positionsverschiebung nahe, da ansonsten lediglich Alkohole von der Erhöhung der Ausheiztemperatur betroffen sind. Diese Annahme deckt sich mit den Literaturangaben für die Carbonylabsorption von Säureanhydriden, der zwei Banden zwischen 1740 und 1800 cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 1800 und 1880 cm<sup>-1</sup> zugeordnet werden (Tabelle 2).<sup>[102,107]</sup> Ein Verlust dieser Spezies würde also eine Verschiebung der Carbonylbande zu geringeren Wellenzahlen erklären. Das Carbonylabsorptionsmaximum bei 1771 cm<sup>-1</sup> verbleibt bei der Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 620 °C auf seiner Position, die weitere Temperaturerhöhung auf 800 °C führt schließlich zum Verlust der Carbonylabsorption. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass die Bande bei 1771 cm<sup>-1</sup> hauptsächlich durch die Carbonylabsorption von Lactonen verursacht wird, da zum einen die Carbonylbande hochtemperaturstabiler Ketone und Chinone in der Literatur bei deutlich kleineren Wellenzahlen (1660 cm<sup>-1</sup> bis 1740 cm<sup>-1</sup> sowie 1550 bis 1690 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 2)) vermutet wird. Zum anderen ist das beobachtete Verhalten auch ein Hinweis auf geringe Extinktionskoeffizienten der Carbonylspezies, da bei den durch TPD nahegelegten Konzentrationsverhältnissen (die CO-Emission ist bei O-PDC-He510°C, O-PDC-He620°C und O-PDC-He800°C gegenüber der CO<sub>2</sub> Emission deutlich ausgeprägter) eigentlich eine deutlichere Verschiebung der Carbonylabsorption zu geringeren Wellenzahlen zu erwarten wäre. Stattdessen kann im Falle von O-PDC-He510°C und O-PDC-He620°C im für Carbonylspezies interessanten Wellenlängenbereich (um 1710 cm<sup>-1</sup>) ein Absorptionsminimum beobachtet

werden. Zusätzlich unterstützt wird die Annahme von geringen Extinktionskoeffizienten von Carbonylspezies durch die Abwesenheit einer Carbonylbande bei O-PDC-He800°C, obwohl immer noch eine signifikante CO Emission während der TPD stattfindet.

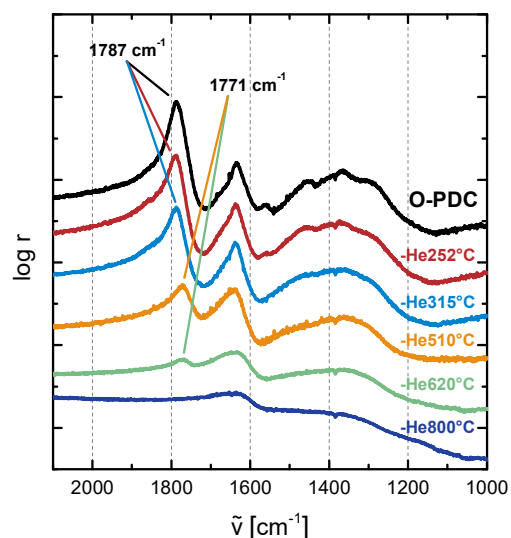


Abbildung 79: DRIFT Spektren der bei verschiedenen Temperaturen in Helium temperaturbehandelten oxidierten PDC's.

Basierend auf den Vorversuchen zur thermischen Desorption von Oberflächenoxiden soll im Folgenden anhand einer geeigneten Reaktionssequenz verifiziert werden, ob die Carbonylabsorption von O-PDC-He510°C bei 1771 cm<sup>-1</sup> Lactonen zugeordnet werden kann. Dazu wird neben einer erweiterten Charakterisierung von O-PDC-He510°C auch eine Hydrolyse der vermuteten Lactone mittels KOH durchgeführt, da die Produkte dieser Reaktion, Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen, vergleichsweise einfach nachweisbar sind (Das mit KOH behandelte Material wird mit **O-PDC-He510°C-KOH** abgekürzt.) (Abbildung 80a).



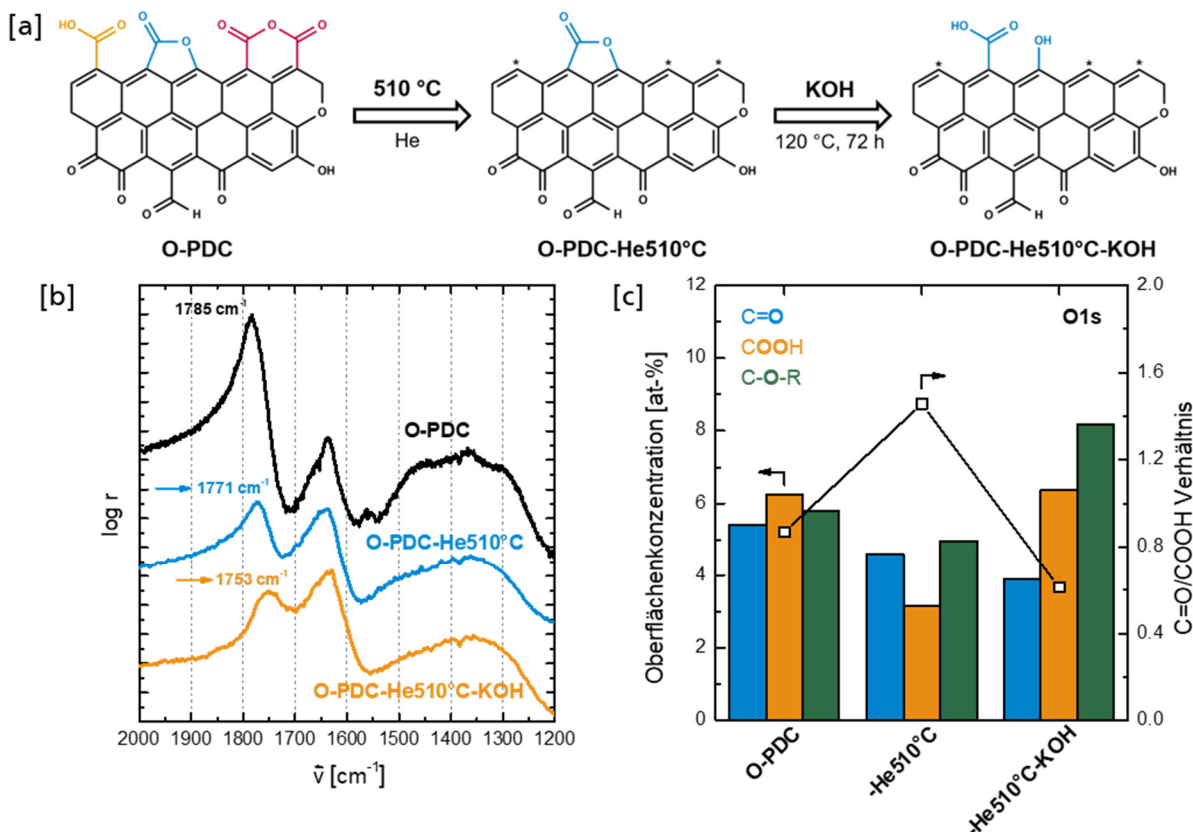


Abbildung 80: Isolation von Lactonen auf der Oberfläche eines polymerabgeleiteten Kohlenstoffes. [a] Durch thermische Behandlung von O-PDC in Helium bei 510 °C wird die selektive Desorption von Carboxylgruppen und Säureanhydriden induziert. Um die verbleibenden, während der TPD  $\text{CO}_2$  emittierenden, Oberflächengruppen als Lactone zu identifizieren, wird eine Hydrolyse mittels KOH vorgenommen. [b] DRIFT Spektren von O-PDC, O-PDC-He510°C und O-PDC-He510°C-KOH. [c] Oberflächenkonzentration von Carbonylsauerstoff-Spezies ( $\text{C}=\text{O}$ , in Anhydriden, Lactonen, Ketonen, Aldehyden, Chinonen), Carboxylgruppen und C-O-R Spezies (Brückensauerstoff in Lactonen, Anhydriden und Ethern sowie Sauerstoff in Alkoholen) sowie das daraus berechnete  $\text{C}=\text{O}/\text{COOH}$ -Verhältnis, erhalten aus der mathematischen Auswertung von XP O1s Spektren von O-PDC, O-PDC-He510°C und O-PDC-He510°C-KOH.

Der Sauerstoffgehalt des polymerabgeleiteten Kohlenstoffes fällt durch die thermische Behandlung bei 510 °C von 34 Gew.-% für O-PDC auf 16 Gew.-% für O-PDC-He510°C, was auf die thermische Zersetzung eines Teils der Oberflächenoxide hindeutet (Tabelle 14 im Anhang). Die anschließende Behandlung von O-PDC-He510°C mit KOH steigert den Sauerstoffgehalt hingegen wieder von 16 Gew.-% für O-PDC-He510°C auf 21 Gew.-% für O-PDC-He510°C-KOH. Abbildung 80b zeigt die DRIFT Spektren von O-PDC, O-PDC-He510°C sowie O-PDC-He510°C-KOH. Dabei ist die bereits beschriebene Verschiebung der Carbonylbande von 1785  $\text{cm}^{-1}$  auf 1771  $\text{cm}^{-1}$  als Konsequenz der thermischen Behandlung bei 510 °C gut zu erkennen. Die Behandlung von O-PDC-He510°C mit KOH erzeugt eine weitere Verschiebung der Carbonylabsorption von 1771  $\text{cm}^{-1}$  auf 1753  $\text{cm}^{-1}$ , was ein Hinweis auf die grundsätzliche Reaktivität des bei 1771  $\text{cm}^{-1}$  absorbierenden Oberflächenoxids gegenüber KOH darstellt. Das Maximum der Carbonylabsorption von O-PDC-He510°C-KOH bei 1753  $\text{cm}^{-1}$  liegt innerhalb des Absorptionsbereiches der in der Literatur Carboxylgruppen zugeordnet wird (Tabelle 2).

Die Auswertung des XPS O1s Spektrums ergibt für O-PDC-He510°C zunächst eine Verminderung der Oberflächenkonzentration von C-O (-14 %) und  $\text{C}=\text{O}$  (-15 %) Spezies im Vergleich mit O-PDC, wobei der Verlust von Carboxylgruppen mit Abstand am größten ist (-49 %) (Abbildung 80c; für eine detaillierte Auswertung der XPS-Ergebnisse siehe Abbildung 116 - Abbildung 118 sowie Tabelle 15 und Tabelle 16 im Anhang). Dem folgend steigt das Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen  $\text{C}=\text{O}/\text{COOH}$  von 0,87 für O-PDC auf 1,46 für O-

PDC-He510°C stark an. Die Behandlung von O-PDC-He510°C mit KOH führt schließlich zu den erwarteten Ergebnissen: Die Oberflächenkonzentration von C=O-Spezies (der unter anderem Lactone zugeordnet werden) nimmt ab (-15 %), wohingegen die Oberflächenkonzentration von COOH (+101 %) und C-O Spezies (+64 %) signifikant zunimmt. Diese Unterschiede werden auch vom C=O/COOH-Verhältnis reflektiert, dass von 1,46 für O-PDC-He510°C auf 0,61 für O-PDC-He510°C-KOH abfällt.

Abbildung 81a zeigt den Vergleich der TPD CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofile des Ausgangsmaterials O-PDC mit O-PDC-He510°C. Die Betrachtung der CO<sub>2</sub> Emissionsprofile verdeutlicht, dass durch die thermische Behandlung bei 510 °C einerseits ein deutlicher Rückgang der CO<sub>2</sub> Emission zu verzeichnen ist (-66 %), und dass andererseits lediglich das in der Literatur Lactonen zugeordnete CO<sub>2</sub> Emissionsmaximum bei 665 °C erhalten bleibt, wohingegen die Beiträge von Carboxylgruppen und Anhydriden fehlen. Während die CO Gesamtemission konstant bleibt (+2 %), ist die CO Emissionsrate im Bereich des Desorptionsmaximums (680 °C) deutlich erhöht, wobei das Profil im Vergleich mit dem von O-PDC deutlich in der Breite gestaucht ist.

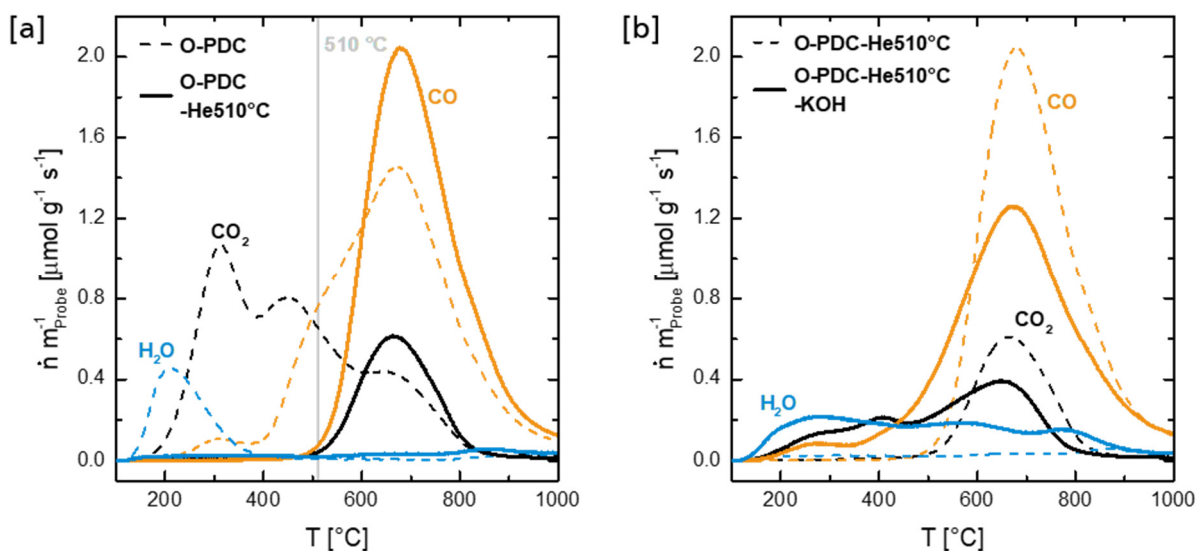


Abbildung 81: [a] Vergleich der CO und CO<sub>2</sub> Emissionsprofile von O-PDC und O-PDC-He510°C während der TPD. [b] Vergleich der CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofile von O-PDC-He510°C und dem mit KOH behandelten Material O-PDC-He510°C-KOH während der TPD.

Die anschließende Behandlung von O-PDC-He510°C mit KOH bewirkt eine Steigerung der CO<sub>2</sub> Emissionen um 16 %, wobei zusätzlich zum CO<sub>2</sub> Emissionsmaximum bei 650 °C ein weiteres Maximum bei 400 °C und eine Schulter bei 300 °C beobachtet werden können (Abbildung 81b). Dabei kann das CO<sub>2</sub> Desorptionsmaximum bei 650 °C Lactonen zugeordnet werden, während die bei 400 °C und 300 °C auftretende CO<sub>2</sub> Emission der Desorption von Anhydriden und Carboxylgruppen entsprechen. Der Nachweis der signifikanten CO<sub>2</sub>-Emission bei 650 °C, die auf die Zersetzung von Lactonen bei O-PDC-He510°C-KOH zurückzuführen ist, widerspricht nicht dem Erfolg der Hydrolysereaktion. Diese erzeugt zwingend benachbarte Hydroxylgruppen und Carbonsäuren, die wiederum zu thermisch induzierten Kondensationen neigen, wobei der Ablauf dieser Kondensationsreaktionen durch die signifikante Emission von Wasser zwischen 150 und 500 °C angezeigt wird. Ebenso ist auch die beobachtete Desorption von Säureanhydriden auf die Kondensation von benachbarten Carboxylgruppen zurückzuführen. Ein weiterer Beleg für den Erfolg der Hydrolysereaktion ist zudem die gegenüber O-PDC-He510°C erhöhte CO Emission zwischen 400 und 550 °C die der Desorption von Alkoholen zugeordnet werden kann, und somit einen deutlichen Hinweis auf die Hydrolyse von Lactonen darstellt.

---

Die potentiometrische Titration von O-PDC und O-PDC-He510°C legt zunächst den Verlust von stark sauren Oberflächenoxiden nahe, wobei die Ionenaustauschkapazität von 3,81 mmol g<sup>-1</sup> auf 0,71 mmol g<sup>-1</sup> (-81 %) abfällt (Abbildung 119 im Anhang). Die anschließende KOH-Behandlung erzeugt einen Zuwachs der Ionenaustauschkapazität von 36 % gegenüber O-PDC-He510°C. Boehm-Titration zeigt einen ähnlichen Trend, wobei der Basenverbrauch beim Vergleich von O-PDC mit O-PDC-He510°C zunächst stark abfällt (-90 % für NaHCO<sub>3</sub>, -91 % für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und -91 % für NaOH), wohingegen die KOH-Behandlung von O-PDC-He510°C aufgrund der Entstehung von Carboxylgruppen erwartungsgemäß einen Anstieg im Basenverbrauch hervorruft (Abbildung 120 im Anhang). Durch die KOH Behandlung steigt der Basenverbrauch von O-PDC-He510-KOH gegenüber O-PDC-He510 um 163 % bzgl. NaHCO<sub>3</sub> (von 0,27 mmol g<sup>-1</sup> auf 0,71 mmol g<sup>-1</sup>), um 256 % bzgl. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (von 0,32 mmol g<sup>-1</sup> auf 1,14 mmol g<sup>-1</sup>) sowie um 261 % für NaOH (von 0,36 mmol g<sup>-1</sup> auf 1,30 mmol g<sup>-1</sup>).

### 6.3.2. Anreicherung von Carboxylgruppen auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Um die Carbonylabsorption von Carboxylgruppen zu untersuchen, soll an den Erfolg der Hydrolyse von Lactonen angeknüpft werden. In diesem Kontext wird der oxidierte Kohlenstoff O-PDC ohne Vorbehandlung direkt einer Hydrolyse mit KOH unterzogen, wobei Carboxylgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche durch die Umwandlung von Lactonen und Anhydriden angereichert werden sollen. Zu diesem Zweck wird die Hydrolyse von O-PDC mit KOH bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Reaktionsdauern durchgeführt, und die so erhaltenen Kohlenstoffe vollständig bzgl. ihrer Oberflächenfunktionalisierung charakterisiert (die einzelnen Materialien werden im Folgenden als **O-PDC-KOH-XX°C-YYh** abgekürzt, wobei XX für die angewendete Temperatur steht und YY für die Reaktionsdauer.) (Abbildung 82a).

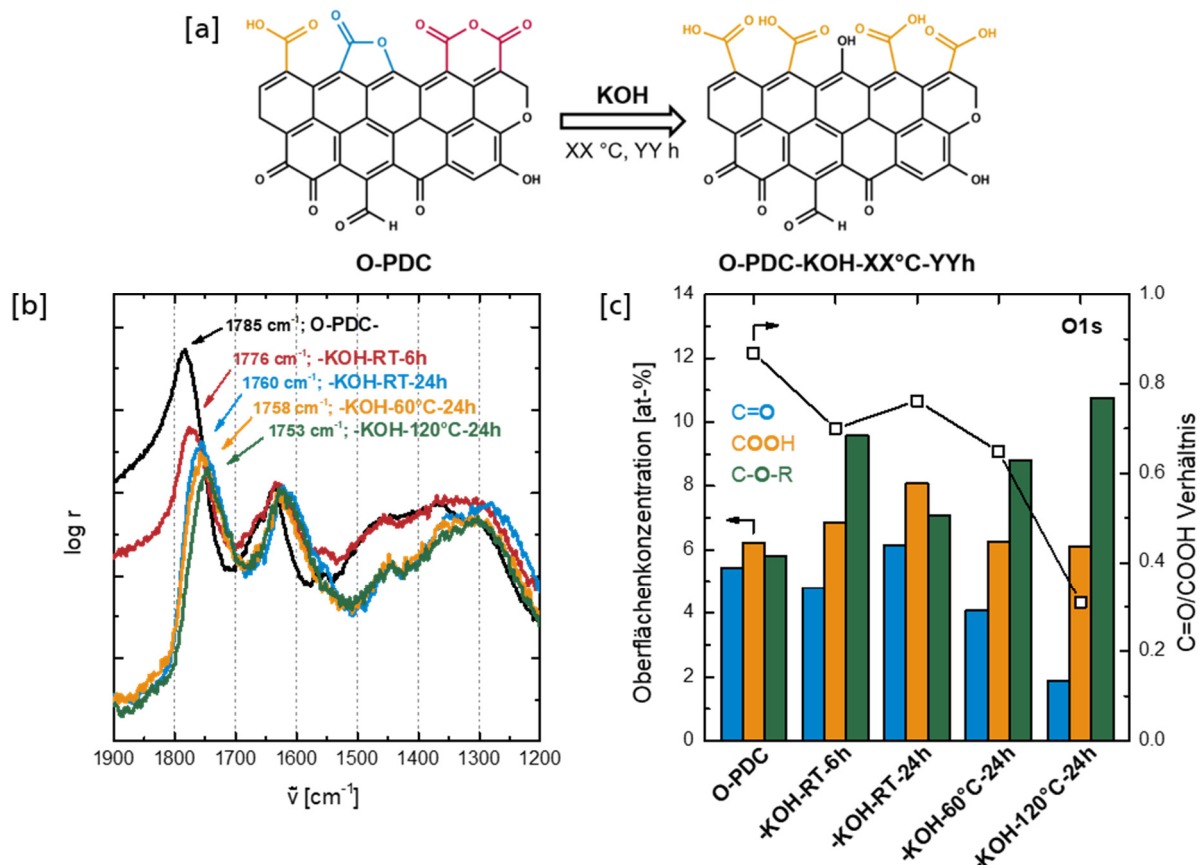


Abbildung 82: Anreicherung von Carboxylgruppen auf der Oberfläche eines oxidierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoffes. [a] Durch Hydrolyse mittels KOH sollen Lactone und Anhydride in Carboxylgruppen überführt werden. [b] DRIFT-Spektren der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit KOH behandelten Kohlenstoffe. [c] Oberflächenkonzentration von Carbonylsauerstoff-Spezies (C=O, in Anhydriden, Lactonen, Ketonen, Aldehyden, Chinonen), Carboxylgruppen und C-O-R Spezies (Brückensauerstoff in Lactonen, Anhydriden und Ethern sowie Sauerstoff in Alkoholen) sowie das daraus berechnete C=O/COOH-Verhältnis, erhalten aus der mathematischen Auswertung von XP O1s Spektren der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit KOH behandelten oxidierten Kohlenstoffe.

Die Basenbehandlung führt zu einem Abfall des Sauerstoffgehalts, der mit steigender Behandlungstemperatur und -dauer von 34 Gew.-% für O-PDC auf 27 Gew.-% für O-PDC-KOH-120°C-24h absinkt. Dieser Verlust von Oberflächenoxiden ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf basenkatalysierte Decarboxylierung zurückzuführen (Tabelle 14).<sup>[260]</sup> DRIFT-Spektroskopie zeigt eine Verschiebung der  $\nu$ C=O-Absorptionsbande von 1785 cm<sup>-1</sup> zu 1776 cm<sup>-1</sup>, wenn O-PDC bei Raumtemperatur für 6 h mit KOH kontaktiert wird (Abbildung 82b). Die Behandlung mit KOH für 24 h bei Raumtemperatur führt zu einer stärkeren Verschiebung um 25 cm<sup>-1</sup> von 1785 zu 1760 cm<sup>-1</sup>. Zu diesem Zeitpunkt scheint die Hydrolysereaktion nahezu abgeschlossen zu sein, da eine Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf 60 °C keine weitere signifikante Verschiebung der  $\nu$ C=O-Bande (1758 cm<sup>-1</sup>) ergibt. Obwohl die Hydrolyse bei 120 °C zu einer leichten Verschiebung der Carbonylbande von 1785 auf 1753 cm<sup>-1</sup> führt, ist sie jedoch gleichzeitig auch mit dem größten Verlust an Gesamtsauerstoff verbunden, wobei die harschen Reaktionsbedingungen die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen erhöhen. Diese Beobachtungen implizieren eine erfolgreiche, quantitative Hydrolyse der Lactone und Anhydride von O-PDC, da ein breiter Bereich von Reaktionsbedingungen zunehmender Aggressivität (Raumtemperatur → 120 °C) eine ähnliche Verschiebung der Carbonylbande (von 1785 cm<sup>-1</sup> für O-PDC zu 1760 - 1753 cm<sup>-1</sup> für die mit KOH behandelten Kohlenstoffe) bewirkt. Diese Position des Carbonylabsorptionsmaximums passt zum oberen Ende des in der Literatur

angegebenen Absorptionsbereiches von Carbonylgruppen (Tabelle 2). Auf Festkörperoberflächen ist die Verschiebung von Absorptionsmaxima von Carbonsäuregruppen zu höheren Wellenzahlen jedoch nicht unüblich, da die Carboxylgruppen isoliert und nicht (wie bei niedermolekularen Carbonsäuren in flüssiger oder kristalliner Form) als Dimer vorliegen. Dieser Effekt kann gut am Beispiel der Benzoesäure illustriert werden, deren Absorptionsmaximum als Dimer bei  $1709\text{ cm}^{-1}$  liegt, wohingegen die isolierte Säure ein Carbonylabsorptionsmaximum bei  $1752\text{ cm}^{-1}$  aufweist.<sup>[246,259]</sup>

Die Analyse der XPS C1s Region zeigt, dass die Oberflächenkonzentration von Carbonylkohlenstoffspezies ( $\text{C=O}$ ; 2,8 - 3,7 at-%) und des in Carbonsäurederivaten gebundenen Kohlenstoffs (8,1 - 9,3 at-%) keinem Trend folgt und sich bei der KOH-Behandlung von O-PDC nur unwesentlich verändert, was darauf hindeutet, dass der Einfluss von Nebenreaktionen gering ist (für eine detaillierte Auswertung des C1s-Beitrags siehe Abbildung 117 und Abbildung 118 sowie Tabelle 15 im Anhang). Im Falle des XPS O1s Beitrags führen zunehmend harschere Hydrolysebedingungen zu einer Abnahme der Konzentration von  $\text{C=O}$ -Spezies, die Anhydriden, Lactonen, Aldehyden, Ketonen und Chinonen zugeordnet werden können (Abbildung 82b sowie Abbildung 116 und Tabelle 16 im Anhang). Die Oberflächenkonzentration von Carbonsäuren steigt von anfänglich 6,2 at-% von O-PDC auf 8,1 at-% für O-PDC-KOH-RT-24h und sinkt anschließend über 6,3 at-% für O-PDC-KOH-60°C-24h auf 6,1 at-% für O-PDC-KOH-120°C-24h. Insgesamt führen die Veränderungen in der Oberflächenkonzentration von  $\text{C=O}$ -Spezies und  $\text{COOH}$ -Spezies zu einer signifikanten Abnahme des  $\text{C=O/COOH}$ -Verhältnisses, das von 0,87 für O-PDC auf 0,31 für O-PDC-KOH-120°C-24h sinkt.

Die TPD Emissionsprofile der mit KOH behandelten Kohlenstoffe spiegeln den sinkenden Sauerstoffanteil wider, die Menge des emittierten  $\text{CO}_2$  und CO nimmt für alle mit KOH behandelten Proben ab (-RT-6h: -13 %  $\text{CO}_2$  und -9 % CO; -RT-24h: -15 %  $\text{CO}_2$  und -7 % CO; -60°C-24h: -11 %  $\text{CO}_2$  und -5 % CO; 120°C-24h: -34 %  $\text{CO}_2$  und -26 % CO) (Abbildung 83a sowie Abbildung 121 im Anhang). Die TPD Emissionsprofile von O-PDC-KOH-RT-6h, O-PDC-KOH-RT-24h und O-PDC-KOH-60°C-24h weisen insgesamt ähnliche Formen auf, die durch unbedeutende Änderungen des CO-Desorptionsprofil gekennzeichnet sind (mit Ausnahme der Gesamtemission). Paradoxiertweise führt die KOH-Behandlung von O-PDC zu einer Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Desorption im Bereich zwischen 200 und 400 °C, was scheinbar auf eine Abnahme der Oberflächenkonzentration von Carbonsäuren schließen lässt. Gleichzeitig nimmt die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung im Bereich zwischen 400 und 500 °C, die mit der Desorption von Anhydriden verbunden ist, ebenfalls ab, während die Menge des emittierten  $\text{CO}_2$  im Bereich zwischen 600 und 800 °C (Desorption von Lactonen) konstant bleibt. Neben der Emission von CO und  $\text{CO}_2$  kann jedoch auch eine signifikante Entwicklung von  $\text{H}_2\text{O}$  während der TPD von O-PDC zwischen 150 und 500 °C beobachtet werden. Diese  $\text{H}_2\text{O}$ -Emission wird durch Nebenreaktionen während der TPD verursacht, im Wesentlichen durch Kondensationsreaktionen von Carbonsäuren (Bildung von Anhydriden) und von Carbonsäuren mit Hydroxylgruppen (Bildung von Lactonen). Infolge dieser Kondensationsreaktionen wird das Oberflächenoxidensembles durch das Erhitzen während der TPD stark verändert, und zwar in dem Sinne, dass die tatsächliche Oberflächenkonzentration von Carbonsäuren von O-PDC deutlich unterschätzt wird, während die Konzentration von Anhydriden und Lactonen von O-PDC überschätzt wird. Durch Hydrolyse von Lactonen und Anhydriden durch die Behandlung mit KOH entstehen reaktive Gruppen in unmittelbarer Nähe zueinander, wodurch ideale Ausgangsbedingungen für Kondensationsreaktionen während der TPD geschaffen werden. Dieses vermehrte Auftreten von Kondensationsreaktionen spiegelt sich in einer im Vergleich zu O-PDC noch höheren  $\text{H}_2\text{O}$ -



Emission der KOH-behandelten Proben zwischen 150 und 500 °C wider, die bei O-PDC-KOH-RT-24h im Vergleich zu O-PDC um 49 % höher ist.

Im Falle von O-PDC-KOH-120°C-24h ist die CO<sub>2</sub>-Gesamtemission zwischen 200 und 400 °C im Vergleich zu den anderen KOH-behandelten Proben am kleinsten. Diese Beobachtung könnte durch die Decarboxylierung von Carbonsäuren aufgrund der aggressiven Reaktionsbedingungen über 24 h erklärt werden: Die anfängliche Oberflächenkonzentration der Carbonsäuren wird durch Decarboxylierung verringert, so dass die Carbonsäuren, die auf der Oberfläche zum Zeitpunkt des Reaktionsabbruchs vorhanden sind, mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Produkt der Hydrolyse von Lactonen bzw. Anhydriden sind. Während der TPD neigen diese Gruppen aufgrund ihrer räumlichen Nähe zur Rekondensation (belegt durch eine im Vergleich zu O-PDC um 45 % erhöhte H<sub>2</sub>O-Emission) und bilden die funktionellen Oberflächengruppen, deren Zersetzung bei Temperaturen >400 °C beobachtet wird.

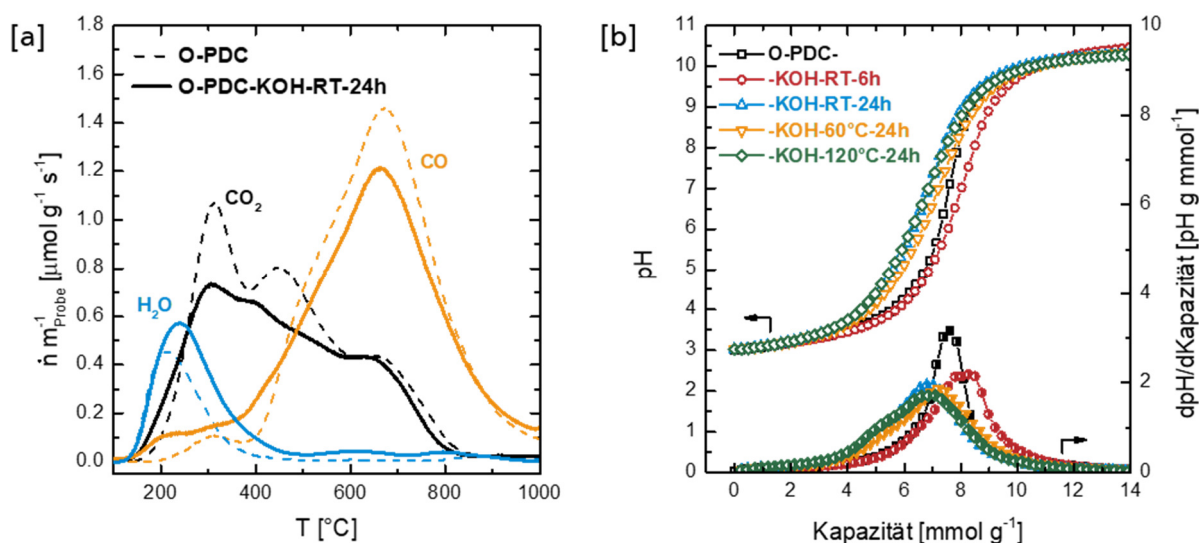


Abbildung 83: [a] Vergleich der TPD CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofile von O-PDC und O-PDC-KOH-RT-24h. [b] Potentiometrische Titrationskurven und deren 1. Ableitung der mit KOH behandelten oxidierten Kohlenstoffe.

Die potentiometrische Titration ergibt zunächst einen leichten Anstieg der Ionenaustauschkapazität von 3,81 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC auf 4,25 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-RT-6h. Längere KOH-Behandlungen führten jedoch zu einem leichten Rückgang der Ionenaustauschkapazität (auf 3,28 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-RT-24h), die ansonsten trotz Anzeichen von Decarboxylierungsreaktionen bei höheren Reaktionstemperaturen unverändert bleibt (3,36 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-60°C-24h und 3,31 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-120°C-24h) (Abbildung 83b). Die Böhm-Titration zeigt, dass die KOH-Behandlung zu keinen signifikanten Unterschieden im Basenverbrauch führt, wobei der Verbrauch von NaHCO<sub>3</sub> in einem Bereich von 2,51 bis 2,72 mmol g<sup>-1</sup> liegt, der von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zwischen 3,11 und 3,20 mmol g<sup>-1</sup> sowie der von NaOH zwischen 3,88 und 4,02 mmol g<sup>-1</sup> (Abbildung 120 im Anhang). Dies könnte einerseits ein Indikator für eine unveränderte Acidität der Kohlenstoffe sein, die durch die Überlagerung von Hydrolyse- und Decarboxylierungsreaktionen verursacht wird. Andererseits könnten die fehlenden Unterschiede im Basenverbrauch ebenso Folge einer Ladungsanreicherung auf den Kohlenstoffpartikeln sein: Aufgrund der hohen Sauerstoffbeladung könnte eine zunehmende Deprotonierung zu einer Akkumulation negativer Ladungen auf der Partikeloberfläche führen, die eine weitere Neutralisation der sauren Oberflächengruppen aufgrund des „festgelegten“ pH-Wertes der entsprechenden Basenlösungen verhindern könnte.

### 6.3.3. Anreicherung von Anhydriden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Basierend auf der Beobachtung, dass Nebenreaktionen eine große Rolle bei der temperaturprogrammierten Desorption spielen, wird im Folgenden versucht thermisch induzierte Kondensationsreaktionen zur Herstellung eines Kohlenstoffmaterials zu nutzen, dessen Oberfläche weitgehend mit Säureanhydriden besetzt ist. Dazu wird O-PDC als Ausgangsmaterial zunächst einer basischen Hydrolyse unterzogen, mit dem Ziel eine möglichst hohe Dichte an Carboxylgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zu erzeugen. In einem zweiten Schritt wird dieses Material in inerter Atmosphäre auf 315 °C erhitzt, um einerseits die Kondensation benachbarter Carboxylgruppen zu bewirken, und andererseits Carboxylgruppen, die nicht an der Reaktion teilgenommen haben, durch Decarboxylierung zu entfernen (Die Hydrolyse von O-PDC zur Erzeugung von Carboxylgruppen wird für 24 h bei 60 °C vorgenommen, das Material wird im Folgenden als **O-PDC-KOH** bezeichnet (identisch mit O-PDC-60°C-24h); der im Anschluss bei 315 °C ausgeheizte Kohlenstoff wird als **O-PDC-KOH-He315°C** abgekürzt.) (Abbildung 84a).

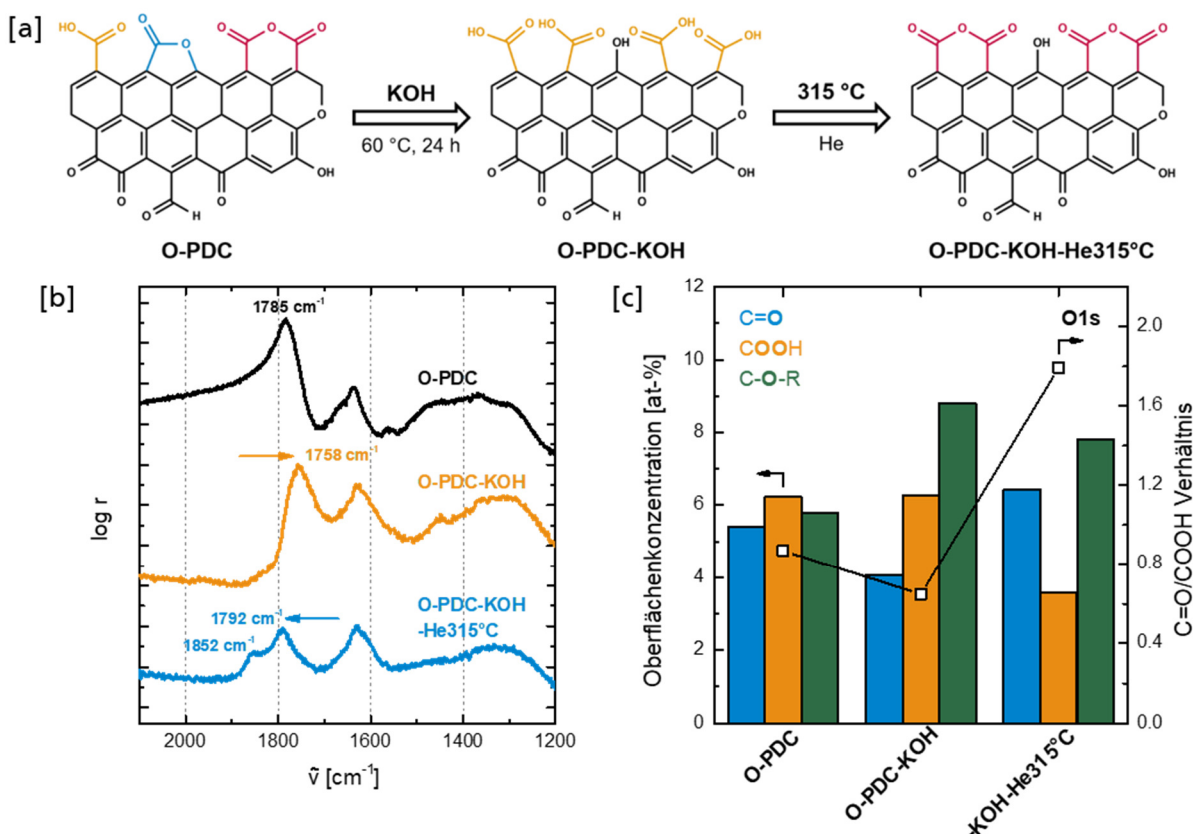


Abbildung 84: Anreicherung von Säureanhydriden auf der Oberfläche eines oxidierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoffes. [a] Durch Hydrolyse mittels KOH sollen Lactone und Anhydride zunächst in Carboxylgruppen überführt werden, in einem zweiten Schritt soll durch thermische Behandlung bei 315 °C die Rekondensation der Carboxylgruppen zu Anhydriden induziert werden. [b] DRIFT-Spektren von O-PDC, O-PDC-KOH sowie O-PDC-KOH-He315°C. [c] Oberflächenkonzentration von Carbonylsauerstoff-Spezies (C=O, in Anhydriden, Lactonen, Ketonen, Aldehyden, Chinonen), Carboxylgruppen und C-O-R Spezies (Brückensauerstoff in Lactonen, Anhydriden und Ethern sowie Sauerstoff in Alkoholen) sowie das daraus berechnete C=O/COOH-Verhältnis, erhalten aus der mathematischen Auswertung von XP O1s Spektren von O-PDC, O-PDC-KOH sowie O-PDC-KOH-He315°C.

Durch die KOH-Behandlung von O-PDC sinkt der Sauerstoffgehalt zunächst von 34 Gew.-% für O-PDC auf 30 Gew.-% für O-PDC-KOH, wobei die thermische Behandlung bei 315 °C einen weiteren Abfall des Sauerstoffmassenanteils auf 24 Gew.-% für O-PDC-KOH-

---

He315°C verursacht (Tabelle 14). Als Konsequenz der basischen Hydrolyse zeigt DRIFT-Spektroskopie zunächst eine Verschiebung der  $\nu\text{C=O}$  Absorptionsbande von  $1785\text{ cm}^{-1}$  für O-PDC auf  $1758\text{ cm}^{-1}$  für O-PDC-KOH (Abbildung 84b). Durch das Ausheizen von O-PDC-KOH bei  $315\text{ °C}$  wird diese Verschiebung vollständig umgekehrt, wobei die Carbonylbande um  $34\text{ cm}^{-1}$  von  $1758\text{ cm}^{-1}$  auf  $1792\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird. Zusätzlich bildet sich bei  $1852\text{ cm}^{-1}$  eine signifikante Schulter aus, die als deutliches Zeichen für die Präsenz von zyklischen Anhydriden interpretiert werden kann. Dies wird durch Literaturangaben nahegelegt, die zyklischen Säureanhydriden zwei Absorptionsmaxima im Bereich der  $\nu\text{C=O}$  Schwingung zuordnen, deren Abstand zwischen  $50$  und  $60\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Dabei ist ein Maximum zwischen  $1740$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert, während das zweite zwischen  $1800$  und  $1900\text{ cm}^{-1}$  positioniert ist.<sup>[102,107]</sup>

Die Analyse der XPS O1s Region zeigt, dass die Oberflächenkonzentration von Carbonyl-Sauerstoffspezies ( $\text{C=O}$  in Lactonen, Anhydriden, Aldehyden, Ketonen und Chinonen) durch die KOH-Behandlung zunächst von  $5,4\text{ at-}\%$  für O-PDC auf  $4,1\text{ at-}\%$  für O-PDC-KOH abnimmt, wobei die thermische Behandlung bei  $315\text{ °C}$  diesen Trend umkehrt und die Oberflächenkonzentration von  $\text{C=O}$ -Spezies auf  $6,4\text{ at-}\%$  ansteigt (Abbildung 84c; für eine detaillierte Auswertung der XPS-Ergebnisse siehe Abbildung 116 - Abbildung 118 sowie Tabelle 15 und Tabelle 16 im Anhang). Während die Oberflächenkonzentration von  $\text{COOH}$ -Spezies durch die Behandlung von O-PDC mit KOH unverändert bleibt ( $6,2\text{ at-}\%$  für O-PDC und  $6,3\text{ at-}\%$  für O-PDC-KOH), nimmt sie durch das anschließende Ausheizen bei  $315\text{ °C}$  signifikant ab (auf  $3,6\text{ at-}\%$  für O-PDC-KOH-He315°C). Diese Ergebnisse führen für die Hydrolyse von O-PDC zunächst zu einer anfänglichen Abnahme des  $\text{C=O/COOH}$ -Verhältnisses von  $0,87$  für O-PDC auf  $0,65$  für O-PDC-KOH wobei anschließend durch die Wärmebehandlung bei  $315\text{ °C}$  ein deutlicher Anstieg auf  $1,79$  für O-PDC-KOH-He315°C beobachtet werden kann.

Die TPD-Analyse zeigt für O-PDC-KOH-He315°C im Vergleich zu O-PDC-KOH einen Rückgang der  $\text{CO}_2$ -Gesamtemission um  $25\text{ }\%$ , sowie einen Anstieg der  $\text{CO}$ -Entwicklung um  $12\text{ }\%$  (Abbildung 85a). Die Abwesenheit von Carbonsäuregruppen auf O-PDC-KOH-He315°C wird durch eine insignifikante  $\text{CO}_2$  Emission unterhalb  $300\text{ °C}$  belegt. Diese Interpretation wird durch die geringe  $\text{H}_2\text{O}$  Emission zwischen  $150$  und  $500\text{ °C}$  unterstützt, die belegt, dass eventuell vorhandene Carbonsäuren auch nicht durch Kondensationsreaktionen in thermisch stabilere Derivate umgewandelt werden. Das  $\text{CO}_2$  Emissionsprofil zeigt zwei Maxima, eines zwischen  $400$  und  $500\text{ °C}$ , das der Zersetzung von Anhydriden zugeordnet werden kann, und ein weiteres bei  $650\text{ °C}$ , das die Desorption von Lactonen anzeigt. Die gewählte Reaktionssequenz zur Anreicherung von Carbonsäureanhydriden kann die Lactonbildung natürlich nicht ausschließen, da eine Rekondensation benachbarter Carbonsäuren und Hydroxylgruppen nach der Hydrolyse nicht verhindert werden kann. Dies ist in diesem Kontext allerdings nicht entscheidend, da die analytischen Parameter (weitgehend) isolierter Lactone bereits bekannt sind.

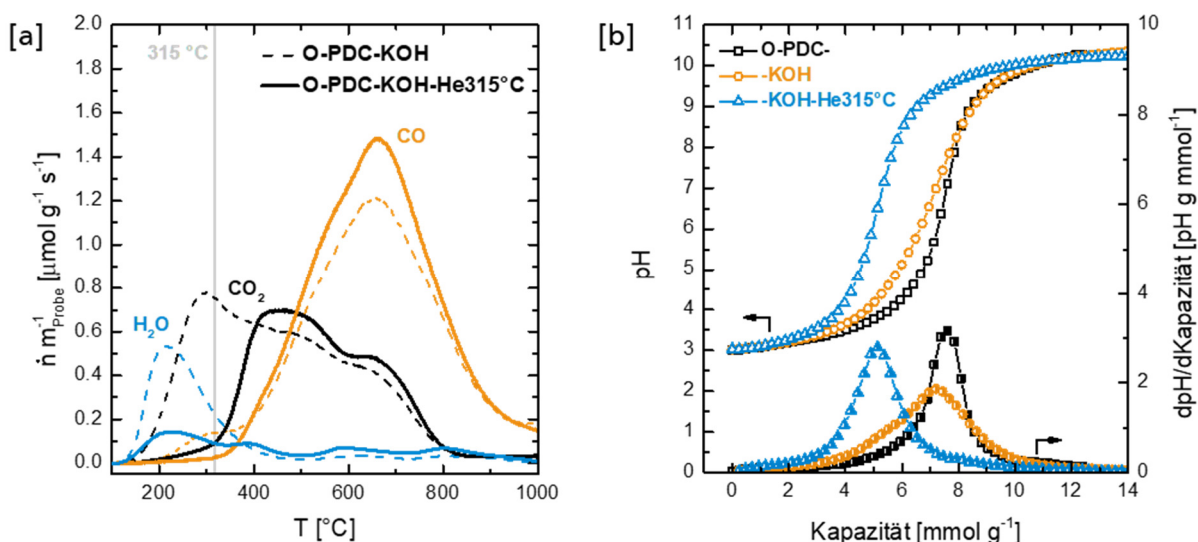


Abbildung 85: [a] Vergleich der TPD CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Emissionsprofile von O-PDC-KOH sowie O-PDC-KOH-He315°C. [b] Potentiometrische Titrationskurven sowie deren 1. Ableitung von O-PDC, O-PDC-KOH und O-PDC-KOH-He315°C.

Die potentiometrische Titration führt zunächst zu einer geringen Abnahme der Ionenaustauschkapazität von 3,81 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC auf 3,36 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH, wobei die thermische Behandlung bei 315 °C eine signifikante Abnahme der Ionenaustauschkapazität auf 1,40 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-He315°C bewirkt, die den Verlust von Carbonsäuregruppen widerspiegelt (Abbildung 85b). Die Boehm-Titration zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen O-PDC und O-PDC-KOH, während das Ausheizen von O-PDC-KOH bei 315 °C einen Verlust an sauren Oberflächengruppen verursacht (Abbildung 120 im Anhang). Dabei sinkt der Verbrauch von NaHCO<sub>3</sub> von 2,52 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH auf 1,80 mmol g<sup>-1</sup> für O-PDC-KOH-He315°C, der Verbrauch von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nimmt von 3,11 auf 2,54 mmol g<sup>-1</sup> ab, während die NaOH-Aufnahme von 3,96 auf 3,26 mmol g<sup>-1</sup> sinkt. Es fällt auf, dass die Unterschiede zwischen O-PDC-KOH und O-PDC-KOH-He315°C im Falle der Boehm Titration deutlich geringer ausfallen als bei der potentiometrischen Titration, was durch unterschiedliche Kontaktzeiten erklärt werden könnte. Bei der Boehm-Titration werden die Kohlenstoffproben 48 h lang in den entsprechenden Basenlösungen suspendiert, während die potentiometrische Titration in der Regel weniger als 20 h dauert, wobei der mittlere pH-Wert im Vergleich zur Boehm-Titration deutlich geringer ist. Diese Umstände führen bei der Böhm-Titration zur hydrolytischen Spaltung und damit zur Neutralisation von Carbonsäureanhydriden, während dies bei der potentiometrischen Titration wahrscheinlich nur partiell stattfindet. Auffällig ist, dass scheinbar selbst der vergleichsweise niedrige pH-Wert der 0,01 M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung im Falle von O-PDC-KOH-He315°C eine Anhydridhydrolyse induziert.

#### 6.4. Zuordnung einzelner Oberflächenoxide zu Absorptionsbanden der DRIFT-Spektroskopie

In den vorherigen Kapiteln 6.2 und 6.3 wurde die Synthese und Charakterisierung verschiedener Modellmaterialien diskutiert, die auf die Herstellung von Kohlenstoffoberflächen mit definierten Oberflächenoxidensembles abzielte. Zu diesem Zweck wurde ein oxidiertes, polymerabgeleiteter Kohlenstoff als Ausgangsmaterial verwendet, dessen Oberflächenoxidprofil mittels organisch-chemischer Methoden bzw. über thermisch-hydrolytische Verfahren manipuliert wurde. Übergeordnetes Ziel dieser Strategie war die Aufklärung der Absorptionsmaxima der Carbonylschwingung individueller Oberflächenoxide in

---

DRIFT Spektren, um diese Bande trotz der starken Überlagerung der  $\nu\text{C=O}$  Absorption der einzelnen Oberflächengruppen als analytisches Merkmal zu etablieren.

Insgesamt wurden vier verschiedene Strategien zur Manipulation des Oberflächengruppenprofils von O-PDC evaluiert: 1. Schutzgruppenchemie 2. Reduktion der Kohlenstoffoberfläche und anschließendes chemisches aufpfropfen von Oberflächenoxiden 3. Gezielte thermische Desorption und 4. Hydrolyse und Kondensation von Carbonsäurederivaten.

Hinsichtlich der Extraktion von Carbonyl-Absorptionsmaxima muss zunächst festgestellt werden, dass die zweite Strategie, die aus Reduktion und anschließendem Aufpfropfen von Oberflächenoxiden über Spacer bestand, einen Misserfolg darstellt. Dies hängt unter anderem mit der Zielsetzung zusammen, dass im Kontext von kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierungen vor allem Oberflächenoxide interessant sind, die durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts entstehen. Diese Oberflächenoxide sind häufig zyklisch und weisen eine Konjugation mit dem ungesättigten Kohlenstoffrückgrat auf, wobei die Nachbildung dieser strukturellen Charakteristika durch die Verwendung von spacergebundenen Strukturen eine große Herausforderung darstellt. Die strukturellen Unterschiede zwischen aufgepfropften Oberflächenoxiden und durch Oxidation des Kohlenstoffgerüsts entstandenen Oberflächengruppen äußern sich dementsprechend auch in der Position der Carbonylschwingung in DRIFT-Spektren: Die durch die Kupplung von Oberflächenhydroxiden und Chloressigsäure bzw. Benzoylchlorid entstandenen Oberflächencarbonsäuren - bzw. -ester weisen  $\nu\text{C=O}$  Absorptionsmaxima bei  $1727\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1720\text{ cm}^{-1}$  auf. Obwohl eine signifikante Präsenz von Estern und Carboxylgruppen auf dem oxidierten polymerabgeleiteten Kohlenstoff O-PDC klar nachgewiesen werden konnte, weist dessen DRIFT Spektrum im Bereich der Carbonylabsorptionsmaxima der aufgepfropften Carboxylgruppen und Ester ein Absorptionsminimum auf. Diese Beobachtung ist auf den zweiten Blick eigentlich nicht bemerkenswert, da die Position der Carbonylschwingung extrem sensitiv bezüglich der jeweiligen chemischen Umgebung ist. So kann anhand von einfach organischen Molekülen gezeigt werden, dass die Position der  $\nu\text{C=O}$  Schwingung von linearen Estern in IR-Spektren im Vergleich zu (ungesättigten) Lactonen um bis zu  $130\text{ cm}^{-1}$  verschoben sein kann, wobei Lactone tendenziell zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.<sup>[259]</sup> Auch andere Analysemethoden, wie beispielsweise TPD, konnten deutlich zeigen, dass spacergebundene Strukturen andere Eigenschaften aufweisen als durch Oxidation eingebrachte funktionelle Gruppen. So liegt der Desorptionsbereich von aufgepfropften Estern und Ethern  $200\text{ °C}$  bzw.  $270 - 450\text{ °C}$  unter den Literaturangaben für die Desorptionstemperatur von (zyklischen) Lactonen und Ethern die durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts entstehen, was auf die thermische Labilität der verwendeten Spacer zurückgeführt werden kann.

Demgegenüber stehen mit der Schutzgruppenchemie, der thermischen Desorption und der Hydrolyse bzw. Kondensation Manipulationsstrategien, die auf der gezielten Umwandlung bzw. Entfernung oxidativ eingeführter Oberflächenoxiden beruhen, und die somit eine Bestimmung analytischer Charakteristika oxidativ eingebrachter Oberflächengruppen ermöglichen sollten. Die Schutzgruppenstrategie, die auf der Umwandlung von Aldehyden, Ketonen und Chinonen in Reduktionsstabile Acetale und der anschließenden  $\text{LiAlH}_4$  Reduktion aller anderen Oberflächenoxide beruht, erhält letztendlich die oxidativ eingeführten Carbonylspezies in ihrer ursprünglichen chemischen Umgebung. Dementsprechend kann die Carbonylabsorption von O-PDC-EG- $\text{LiAlH}_4$  bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  der Absorption von Aldehyden und Ketonen zugeordnet werden. Der Beitrag von chinoiden Strukturen wird in der Literatur bei deutlich geringeren Wellenzahlen verordnet ( $1550 - 1690\text{ cm}^{-1}$ ), und überlagert vermutlich mit der  $\text{C=C}$ -Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Die Charakterisierung von O-PDC-EG- $\text{LiAlH}_4$  ergab jedoch auch Hinweise auf eine signifikante Konzentration von aciden Gruppen, was auf eine



---

unvollständige Reduktion bzw. eine Reoxidation schließen lässt. Es liegt also die Vermutung nahe, dass die Position der Carbonylabsorption von O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub> von der Absorption von Carbonsäurederivaten „verfälscht“ wird, wobei das tatsächliche Absorptionsmaximum von Aldehyden und Ketonen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wäre.

Die hydrolytische Behandlung von O-PDC mit KOH mit dem Ziel die Kohlenstoffoberfläche mit Carboxylgruppen anzureichern, zeigte, dass sich das Carbonylabsorptionsmaximum mit zunehmend aggressiven Reaktionsbedingungen asymptotisch an Werte zwischen 1755 und 1760 cm<sup>-1</sup> annähert. Die weitere Charakterisierung der mit KOH behandelten Materialien liefert jedoch teilweise ambivalente Ergebnisse: So ist die Interpretation der TPD Emissionsprofile aufgrund von thermisch induzierten Kondensationsreaktionen schwierig, zudem ergaben die Titrationsmethoden, dass die Hydrolyse von Anhydriden und Lactonen nicht zu einer Steigerung der Konzentration von aciden Oberflächengruppen führt. Dennoch sprechen stichhaltige Argumente für die Validität des extrahierten Absorptionsmaximums von Carboxylgruppen bei 1758 cm<sup>-1</sup>. So konnte am Beispiel von O-PDC-510 deutlich gezeigt werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine quantitative Hydrolyse von Lactonen möglich ist. Anhydride besitzen verglichen mit Lactonen eine höhere Reaktivität gegenüber OH<sup>-</sup>, sodass eine quantitative Hydrolyse möglich erscheint. Des Weiteren wurde durch die Lactonhydrolyse eine Carbonylabsorption bei 1753 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die gut mit den bereits diskutierten Werten für das νC=O Absorptionsmaximum von Carboxylgruppen übereinstimmt. Zudem konnte O-PDC-KOH-60°C-24h als Ausgangsmaterial für die Synthese eines Modellkohlenstoffes mit einer hohen Oberflächenkonzentration von Anhydriden verwendet werden, was darauf hinweist, dass die Hydrolyse grundsätzlich ihren Zweck erfüllte. Dies wird besonders deutlich, wenn die DRIFT Spektren von O-PDC-He315°C und O-PDC-KOH-He315°C verglichen werden, die sich durch die Präsenz der zweiten Anhydridbande (bei 1852 cm<sup>-1</sup>) im Falle von O-PDC-KOH-He315°C deutlich unterscheiden.

Die Isolation von Lactonen als temperaturstabilstes Carbonsäurederivat gelang durch die gezielte thermische Desorption von Carboxylgruppen und Anhydriden durch das Ausheizen des oxidierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffes O-PDC bei 510 °C. Dabei konnte durch die hydrolytische Behandlung des ausgeheizten Materials O-PDC-He510°C klar nachgewiesen werden, dass Lactone für die bei 1771 cm<sup>-1</sup> beobachtete Absorption verantwortlich sind.

Durch gezielte thermische Kondensation von Carboxylgruppen wurde auf die Herstellung eines Kohlenstoffmaterials abgezielt, dessen Oberfläche mit Säureanhydriden angereichert ist. Die Kondensation bewirkt dabei eine Verschiebung der Carbonylabsorption von 1758 cm<sup>-1</sup> für das mit Carboxylgruppen angereicherte Material auf 1792 cm<sup>-1</sup> wobei zusätzlich eine Schulter bei 1852 cm<sup>-1</sup> beobachtet wird. Die Charakterisierung von O-PDC-KOH-He315°C zeigt, dass die Synthesesequenz grundsätzlich erfolgreich war, auch wenn durch die thermisch induzierte Kondensation neben Anhydriden auch Lactone entstehen. Die Präsenz von Lactonen erzeugt in diesem Zusammenhang vermutlich eine leichte Verfälschung der Position des Absorptionsmaximums bei kleineren Wellenzahlen (1792 cm<sup>-1</sup>), wobei das tatsächliche Carbonylabsorptionsmaximum zu höheren Wellenzahlen verschoben sein sollte. Die hier beobachtete Lage der Absorptionsmaxima von Anhydriden ist insgesamt jedoch plausibel, da einerseits Literaturangaben<sup>[102,107]</sup> bestätigt werden können, und andererseits nun die Position (1785 cm<sup>-1</sup>) und Form (starke Asymmetrie, mit Absorptionsbeiträgen >1800 cm<sup>-1</sup>) der Carbonylbande von O-PDC als Superposition der Carbonylabsorptionen von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Lactonen und Anhydriden erklärt werden kann (Abbildung 86a und b).

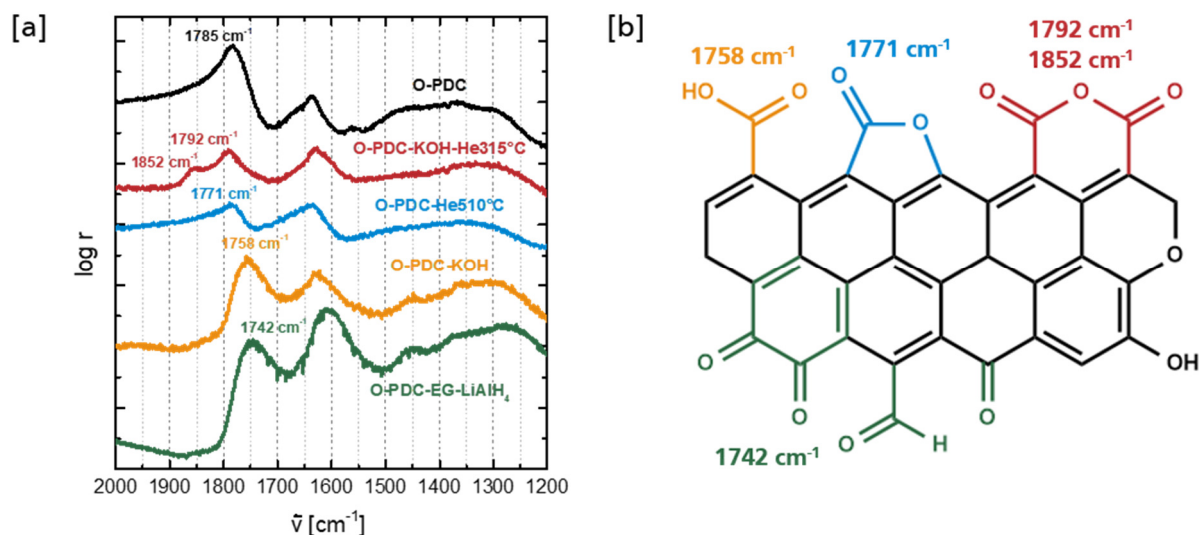


Abbildung 86: [a] Vergleich der DRIFT-Spektren von O-PDC, O-PDC-KOH-He315°C, O-PDC-He510°C, O-PDC-KOH und O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>. [b] Zuordnung von Carbonylabsorptionsmaxima zu individuellen Oberflächenoxiden.

## 6.5. *In situ* DRIFT-Spektroskopie an polymerabgeleiteten Kohlenstoffen während der oxidativen Dehydrierung von Methanol

Die kohlenstoffkatalysierte Umsetzung von Methanol ist vor allem aufgrund der niedrigen Reaktionstemperaturen ein attraktives System für die Untersuchung von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen im Kontext von oxidativen Dehydrierungsreaktionen mittel *in situ* DRIFTS. Im Folgenden Kapitel soll die Adaption von Oberflächenoxidensembles an die Reaktionsbedingungen der Methanol ODH untersucht werden. Für den Einsatz der in den Kapiteln 6.1 - 6.4 diskutierten hochfunktionalisierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe als Modellkatalysatoren ist die Reaktionstemperatur von entscheidender Bedeutung, da der hohe Sauerstoffanteil und die amorphe Mikrostruktur in einer geringen Oxidationsstabilität resultieren. Die TPO-Analyse sowie ein isothermes Thermogravimetrieexperiment über 12 h in oxidierender Atmosphäre an O-PDC legt jedoch nahe, dass die vorgestellte Materialklasse bei 250 °C Reaktionstemperatur eine ausreichende Oxidationsstabilität für den beabsichtigten Einsatzzweck aufweist (Abbildung 122 im Anhang).

Um die generelle Eignung der hochfunktionalisierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe als Modellkatalysatoren in der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu verifizieren, werden zunächst katalytische Tests durchgeführt (Das Reaktionsnetzwerk der Umsetzung von Methanol an Kohlenstoffkatalysatoren ist in Abbildung 123 im Anhang dargestellt.).

O-PDC zeigt unter den gewählten Reaktionsbedingungen (250 °C, 1 vol-% MeOH, 8 vol-% O<sub>2</sub>) lediglich sehr geringe Methanolumsätze von ca. 3 % (Abbildung 87a). Das „Hauptprodukt“ ist in diesem Fall zumindest am Anfang des Experiments CO<sub>2</sub>, was jedoch zu großen Teilen auf die thermische Desorption von Oberflächenoxiden des Katalysators zurückzuführen ist. Die CO<sub>2</sub>-Emission aufgrund von Umstrukturierungen des Oberflächenoxidprofils des Katalysators verfälscht dabei die Berechnung der Selektivitäten, weshalb in Abbildung 87b die gemessenen Entstehungsraten aller detektierten Reaktionsprodukte gezeigt sind. Neben CO<sub>2</sub> entsteht das eigentliche Zielprodukt Formaldehyd (FA) als Folge der oxidativen Dehydrierung, sowie das Säureprodukt Dimethylether (DME) und Dimethoxymethan (DMM), welches durch die säurekatalysierte Reaktion von Formaldehyd von Methanol entsteht. Anhand der beobachteten Entstehungsgeschwindigkeiten ist erkennbar, dass lediglich DME als klar nachweisbares Katalyseprodukt entsteht (Abbildung 87b).

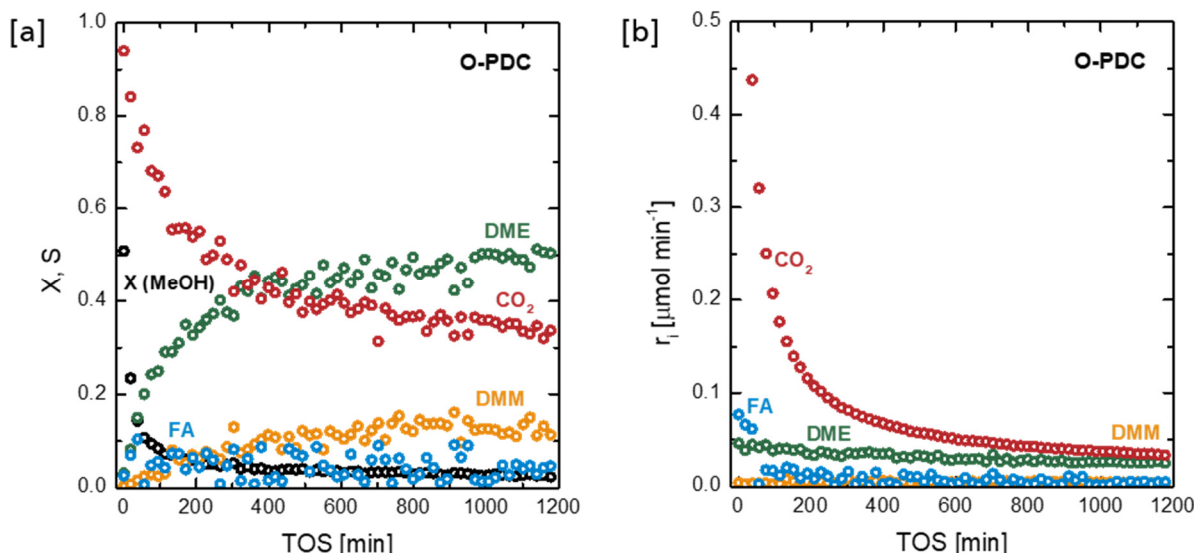


Abbildung 87: Katalytische Performance von O-PDC in der Methanol-ODH. Es wurden 100 mg Katalysator bei 250 °C mit 1 vol-% MeOH, 8 vol-% O<sub>2</sub> bei 10 ml min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. [a] Methanolumsatz und Selektivität zu Formaldehyd (FA), Dimethylether (DME) und Dimethoxymethan (DMM) sowie CO<sub>2</sub> an O-PDC über eine Katalysatorlaufzeit von 1200 min (20 h). [b] Entstehungsgeschwindigkeit von Formaldehyd, Dimethylether, Dimethoxymethan und CO<sub>2</sub> an O-PDC über eine Katalysatorlaufzeit von 1200 min (20 h).

Wird O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei 250 °C als Katalysator eingesetzt, kann im Gegensatz zu O-PDC ein deutlich höherer MeOH Umsatz von ~12 % erzielt werden (Abbildung 88). Nach einer Induktionsperiode von ca. 400 min wird neben CO<sub>2</sub> als Hauptprodukt (43 % Selektivität) ebenso eine signifikante Selektivität zu Formaldehyd (42 %) beobachtet, während die Säureprodukte Dimethylether (8 %) und Dimethoxymethan (7 %) lediglich zu geringen Anteilen entstehen.

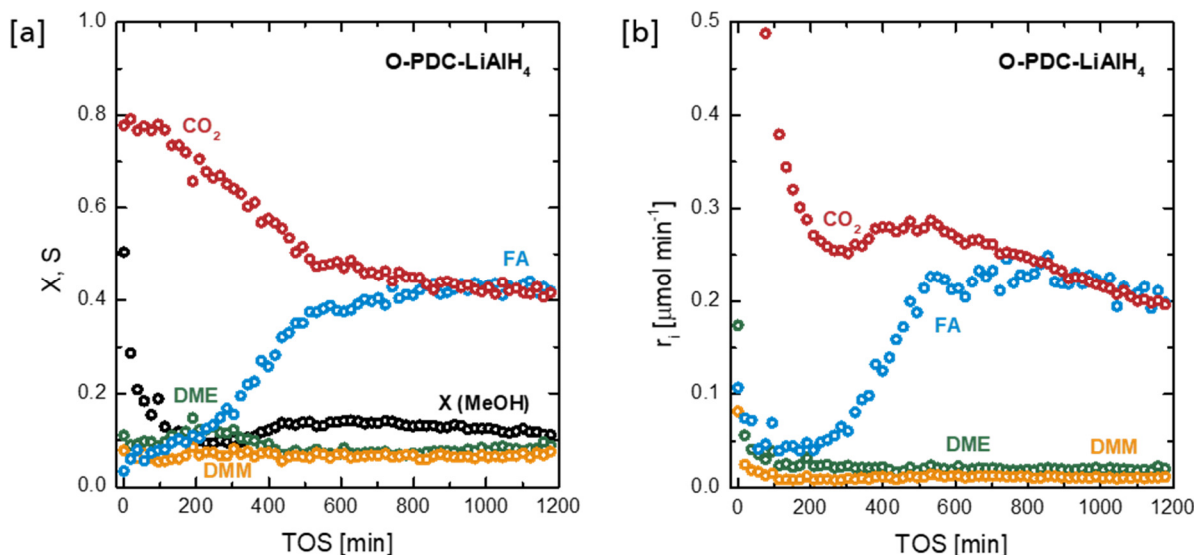


Abbildung 88: Katalytische Performance von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> in der Methanol-ODH. Es wurden 100 mg Katalysator bei 250 °C mit 1 vol-% MeOH, 8 vol-% O<sub>2</sub> bei 10 ml min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. [a] Methanolumsatz und Selektivität zu Formaldehyd (FA), Dimethylether (DME) und Dimethoxymethan (DMM) sowie CO<sub>2</sub> an O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> über eine Katalysatorlaufzeit von 1200 min (20 h). [b] Entstehungsgeschwindigkeit von Formaldehyd, Dimethylether, Dimethoxymethan und CO<sub>2</sub> an O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> über eine Katalysatorlaufzeit von 1200 min (20 h).

Anhand der durchgeführten katalytischen Tests wird deutlich, dass sich O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> besonders gut als Modellkatalysator für die Untersuchung von Oberflächenoxiden im Kontext von kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierungen eignet. Einerseits kann bei moderaten

---

Temperaturen bereits ein signifikanter Umsatz von Methanol beobachtet werden, weiterhin zeigen sich in Form der beobachteten Induktionsperiode von 400 min deutliche Anzeichen für die Umstrukturierung des Oberflächenoxidensembles, wobei scheinbar Zentren für die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd entstehen. Diese Umstrukturierung des Oberflächenoxidensembles ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Oxidation von Hydroxylgruppen sowie des Kohlenstoffgrundgerüsts durch den in der Reaktionsatmosphäre enthaltenen Sauerstoff zurückzuführen, wobei dieser Prozess durch die zu erwartende Evolution der Carbonylbande während *in situ* DRIFTS Experimenten gut nachvollziehbar erscheint. Zu diesem Zweck wird im Folgenden die Evolution der Carbonylbande an O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> unter oxidativen Bedingungen untersucht, wobei neben dem Einfluss von Sauerstoff auch die Präsenz von Methanol als Edukt sowie Wasser als wichtigstem Koppelprodukt der Umsetzung von MeOH an Kohlenstoffkatalysatoren als Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles betrachtet werden.

#### 6.5.1. Einfluss von Sauerstoff auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils

Abbildung 89 zeigt beispielhaft die *in situ* DRIFT Differenzspektren (unbehandelter O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz) der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Sauerstoff über 1000 min TOS bei 200 °C. Dabei kann als Konsequenz der Oxidation der Kohlenstoffoberfläche eine deutliche Zunahme der Intensität der Carbonylbande zwischen 1700 und 1900 cm<sup>-1</sup> über die betrachtete Reaktionsdauer beobachtet werden. Das Zentrum der Carbonylbande bleibt über die gesamte Reaktionsperiode konstant bei ~1775 cm<sup>-1</sup> positioniert, wobei die Breite der Bande mit der Zeit deutlich zunimmt. Die Position des Absorptionsmaximums und die Breite der Carbonylbande lässt auf eine unspezifische Oxidation der Kohlenstoffoberfläche schließen, die letztendlich eine Superposition der Absorption von Anhydriden, Lactonen, Carboxylgruppen und Carbonylspezies entspricht. Die Intensität der Carbonylbande zeigt dabei einen asymptotischen Verlauf, wobei ab 600 min TOS nur noch insignifikante Intensitätsänderungen auftreten. Dieser asymptotische Verlauf deutet auf das Erreichen einer Gleichgewichtszusammensetzung des Oberflächenoxidensembles hin, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von der gewählten Reaktionstemperatur und der Reaktionsatmosphäre abhängt.



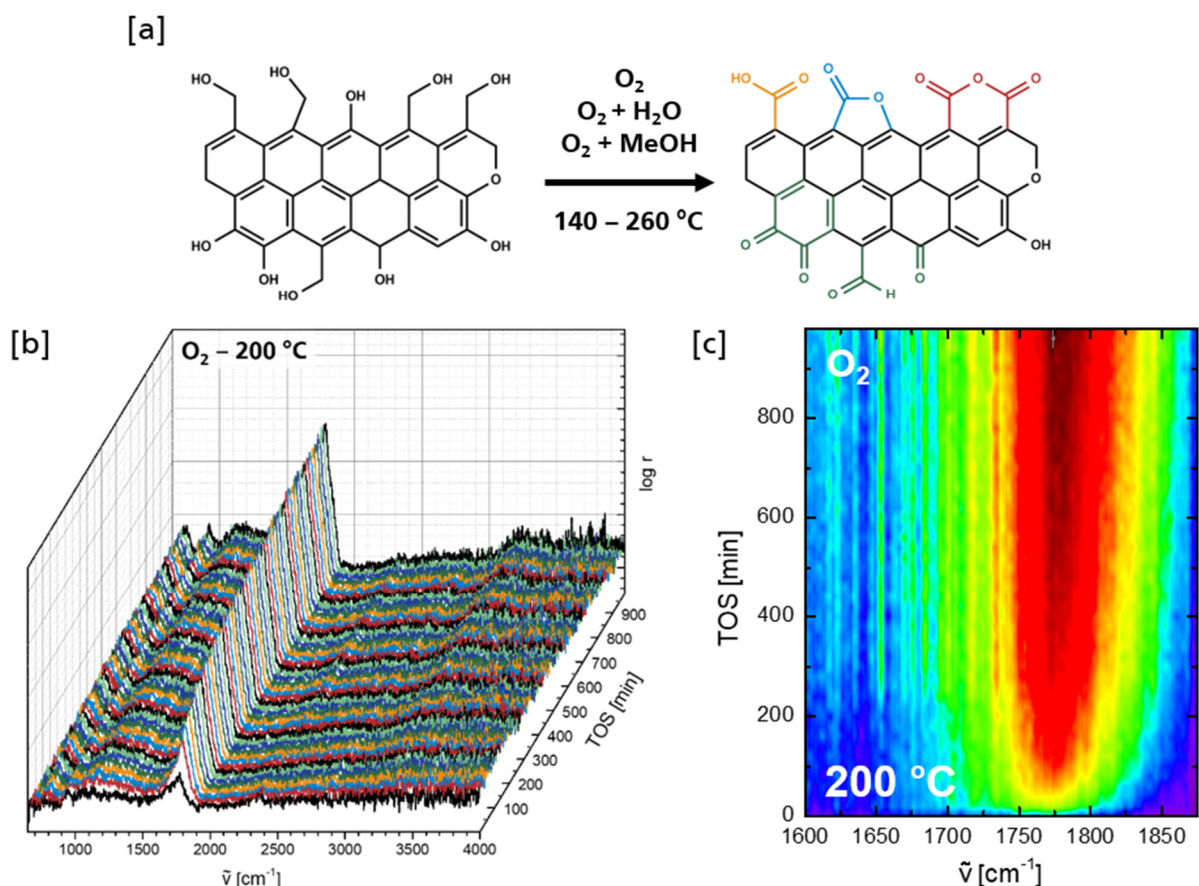


Abbildung 89: [a] Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub>, sowie Kombinationen aus O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, sowie O<sub>2</sub> und MeOH. [b] Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei 200 °C über 1000 min TOS. Es wurden 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei 200 °C mit 6 vol-% O<sub>2</sub> bei 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. Darstellung der DRIFT-Spektren als Wasserfalldiagramm und [c] als Konturplot (Bandenintensität steigt von blau nach rot). Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, unbehandelter O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz.

Abbildung 90 zeigt die Evolution der Carbonylbande von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> während der Oxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 140 und 260 °C. Es zeigt sich, dass die Oxidationsgeschwindigkeit, hier gleichzusetzen mit dem Anstieg der Intensität der Carbonylbande über die Zeit, erwartungsgemäß mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt. Dabei ist davon auszugehen, dass die Gleichgewichtszusammensetzung des Oberflächenoxidensembles bei Temperaturen <220 °C nicht erreicht wird, da die betrachtete Reaktionsdauer von 1000 min nicht ausreichend für die Gleichgewichtseinstellung ist. Das Zentrum der Carbonylbande ist bis zu einer Reaktionstemperatur von 200 °C bei ca. 1775 cm<sup>-1</sup> positioniert, und verschiebt sich mit der weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur zunehmend zu höheren Wellenzahlen. Simultan zu dieser Verschiebung des Bandenmaximums kann eine Abnahme der Gesamtintensität beobachtet werden, die ein Maximum bei 220 °C durchläuft und bei höheren Temperaturen wieder abnimmt. Dabei ist die Intensitätsabnahme im Spektralbereich um 1750 cm<sup>-1</sup> zwischen 200 und 260 °C besonders deutlich. Die Verschiebung des Bandenzentrums und die Abnahme der Gesamtintensität oberhalb von 220 °C ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die beginnende Decarboxylierung von Carbonsäuren zurückzuführen, deren Desorptionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich die Entstehungsgeschwindigkeit durch Oxidation übersteigt. Das in Kapitel 6.4 bestimmte Absorptionsmaximum von Carboxylgruppen bei 1758 cm<sup>-1</sup> unterstützt diese Interpretation. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenzahlen zeigt in diesem



Zusammenhang den mit zunehmender Desorption von Carboxylgruppen steigenden Anteil von Anhydriden und Lactonen am Oberflächenoxidensembles an.

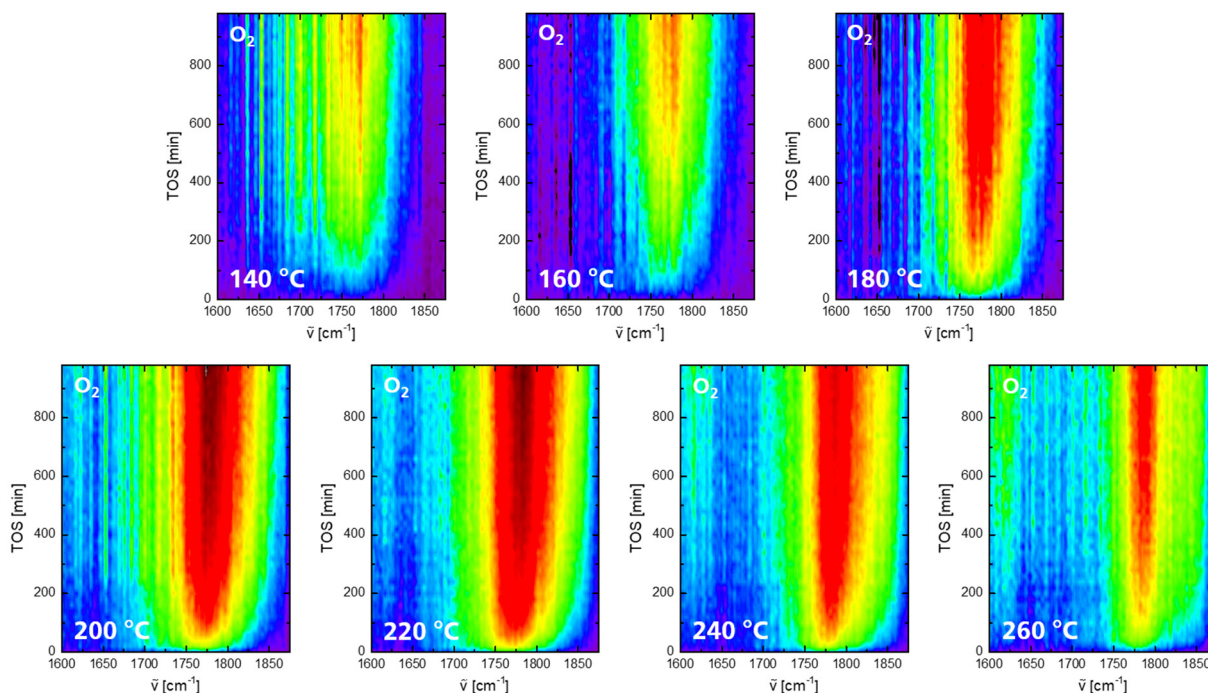


Abbildung 90: Evolution der Carbonylbande während der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei 1000 min TOS bei Temperaturen zwischen 140 und 260 °C (Die Bandenintensität steigt von blau nach rot.). Es wurden jeweils 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei der entsprechenden Temperatur mit 6 vol-% O<sub>2</sub> bei 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, un behandelter O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz.

Zusätzlich zur qualitativen Interpretation wurde versucht durch Kurvenanpassung der Carbonylbande der *in situ* DRIFT Spektren eine semi-quantitative Auswertung durchzuführen. Dabei muss beachtet werden, dass die Absorption generell gesprochen zwar linear mit der Konzentration einer bestimmten Oberflächengruppe zusammenhängt, die entsprechenden Extinktionskoeffizienten aber unbekannt sind. Dementsprechend können Aussagen über die Zu- oder Abnahme der Konzentration eines individuellen Oberflächenoxids getroffen werden, jedoch nicht über die absolute Konzentration. Weiterhin ist die Bandenintensität in der DRIFT-Spektroskopie auch von der Probenpräparation abhängig, die zwar grundsätzlich immer nach der selben Prozedur durchgeführt wurde, jedoch im Fall der verwendeten Pulverschüttungen nie gleich sein kann.<sup>[96]</sup>

Intensität und Form der Carbonylbande unterscheidet sich je nach Reaktionstemperatur teils erheblich, was die Grundlage für eine differenzierte Analyse über eine Kurvenanpassung bietet (Abbildung 91a). Für die Kurvenanpassung wird zunächst eine lineare Basislinienkorrektur der Carbonylbande der Differenzspektren durchgeführt, und je eine Gaussfunktion für die Absorptionsbeiträge von Carbonylspezies, Carboxylgruppen und Lactonen sowie zwei Gaussprofile für den Absorptionsbeitrag von Anhydriden genutzt (Abbildung 91b). Grundlage für die Festlegung der Position der einzelnen Gaussprofile ist die Zuordnung der Absorptionsmaxima zu den individuellen Oberflächenoxiden in Kapitel 6.4. Die genauen Grenzen der verwendeten Anpassungsparameter (Intensität, Position des Maximums und Halbwertsbreite) können Tabelle 8 im Methodenteil entnommen werden.

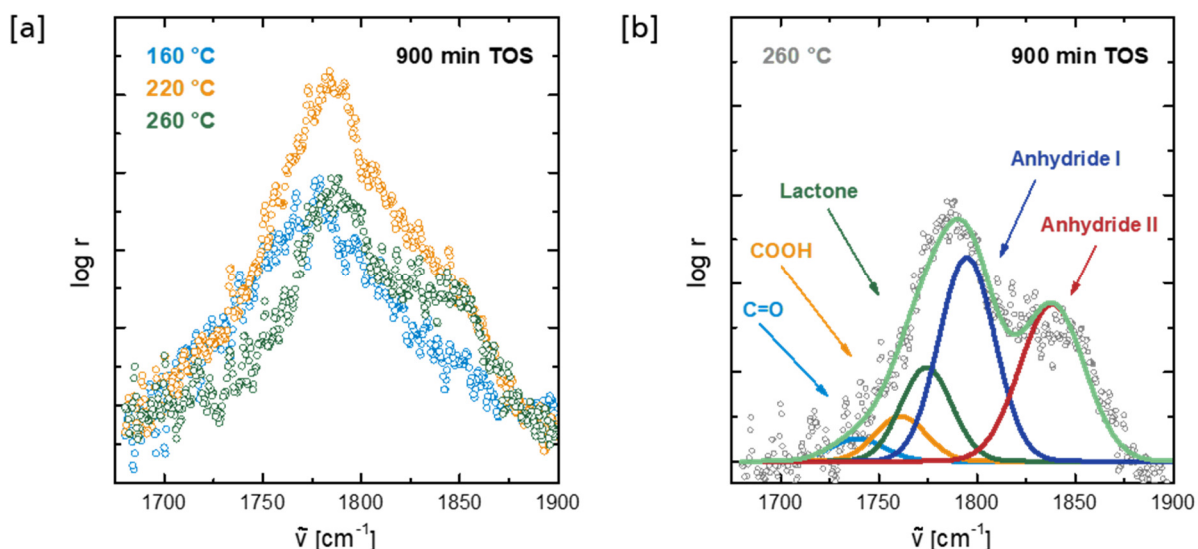


Abbildung 91: Carbonylbande der mit  $O_2$  oxidierten O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> nach 900 min TOS bei 160, 220 und 260 °C. Es wurden jeweils 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei der angegebenen Temperatur mit 6 vol-%  $O_2$  bei 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt. Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, unbehandelter O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz.

Abbildung 92a zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Integrale der den individuellen Oberflächenoxiden zugeordneten Gaussprofilen aus der Kurvenanpassung der DRIFT-Spektren der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit  $O_2$  bei 200 °C. Es zeigt sich, dass anfänglich ein Konzentrationsanstieg aller betrachteten Spezies für die Intensitätszunahme der Carbonylbande als Folge der Oxidation verantwortlich sind. Nach etwa 200 min TOS erreicht die Konzentration von Carbonylspezies, Carbonsäuren und Lactonen jedoch ein Plateau, wobei die Konzentration von Anhydriden weiterhin ansteigt. Dieser Konzentrationsanstieg von Anhydriden ist auch nach 1000 min TOS nicht beendet, was darauf hindeutet, dass sich das Oberflächenoxidensembel noch nicht im Gleichgewicht befindet.

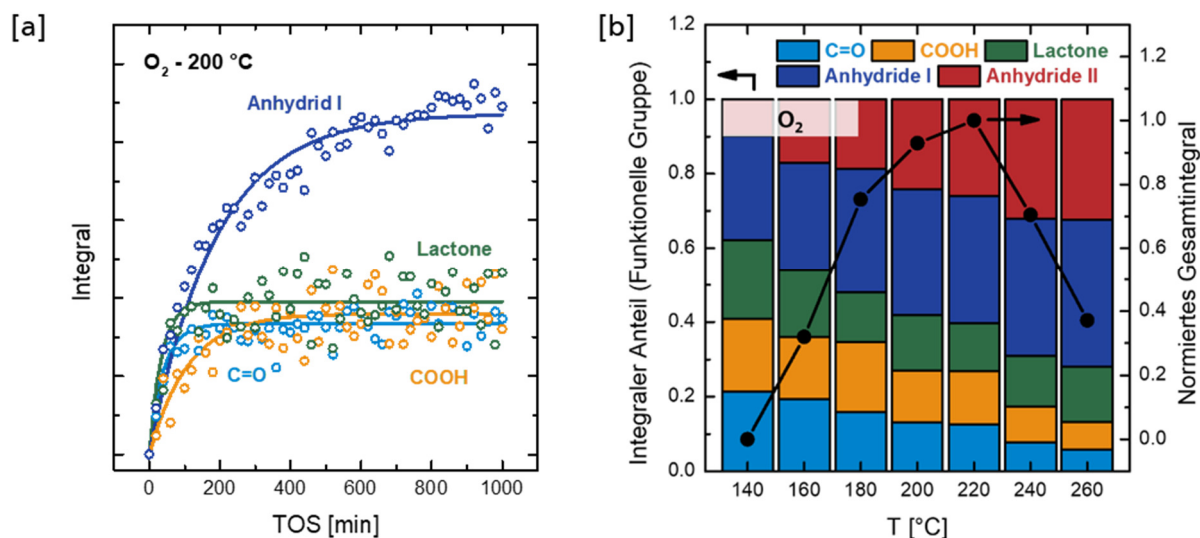


Abbildung 92: [a] Zeitabhängiger Verlauf der Integrale der Gaussprofile der individuellen Oberflächenoxide, erhalten aus der Kurvenanpassung der Carbonylbande der DRIFT-Spektren der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit 6 vol-% O<sub>2</sub> in He bei 200 °C. Die durchgezogenen Linien dienen als Führung für das Auge. [b] Anteil der Integrale der Gaussfunktionen individueller Oberflächenoxide am Gesamtintegral der Carbonylbande, sowie Verlauf des zwischen 0 und 1 normierten Gesamtintegrals der Carbonylbande bei der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen. Ausgewertet wurden die DRIFT-Spektren zwischen 900 und 1000 min TOS, wobei der jeweilige Mittelwert der Integralanteile einzelner Oberflächenoxide sowie des Gesamtintegrals gezeigt ist. Es wurden jeweils 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei der angegebenen Temperatur mit 6 vol-% O<sub>2</sub> bei 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt.

Um den Temperatureinfluss auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles genauer zu betrachten, werden die Mittelwerte der Ergebnisse der Kurvenanpassungen der DRIFT-Spektren zwischen 900 und 1000 min TOS verglichen (Abbildung 92b). Es muss an dieser Stelle jedoch erneut betont werden, dass der zu diesem Zeitpunkt analysierte Zustand des Oberflächenoxidensembles (bzgl. der Zusammensetzung) nur bei hohen Reaktionstemperaturen >220 °C dem Gleichgewichtszustand nahe kommt, und die Abweichung vom Gleichgewicht mit abnehmender Reaktionstemperatur zunimmt. Das Gesamtintegral der Carbonylbande zeigt, wie bereits aus Abbildung 90 ersichtlich, eine stetige Zunahme bis zu einer Oxidationstemperatur von 220 °C, wobei eine weiter steigende Reaktionstemperatur eine starke Abnahme des Integrals verursacht. Die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles verändert sich stetig mit zunehmender Oxidationstemperatur, wobei der Anteil der Anhydride am Gesamtintegral steigt (von 37 % bei 140 °C auf 72 % bei 260 °C (Anhydrid I + II)), während der Anteil von Carbonylspezies und Carbonsäuren stetig abnimmt (von jeweils 20 % bei 140 °C auf 6 bzw. 7 % bei 260 °C). Der Anteil von Lactonen bleibt über den gesamten Temperaturbereich weitgehend konstant. Die Abnahme des Anteils von Carboxylgruppen am Gesamtintegral ist über 220 °C besonders ausgeprägt, was auf eine zunehmende Decarboxylierung hinweist. Gleichzeitig entspricht die Abnahme von Carbonylspezies am Gesamtintegral nicht den Erwartungen, da diese Temperaturstabil sind, und der Anteil daher bei sinkendem Gesamtintegral aufgrund der thermischen Desorption von Carboxylgruppen eher steigen sollte. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass der Spektralbereich, der Carbonylspezies zugeordnet wurde fehlerhaft ist, und die beobachtete Abnahme der Absorption bei 1742 cm<sup>-1</sup> eher noch Carboxylgruppen zuzuordnen ist. Insgesamt jedoch kann die Kurvenanpassung das bereits diskutierte Bild vervollständigen, wobei durch Oxidation bis zu einer Temperatur von 220 °C eine Umwandlung der Hydroxylgruppen von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> zu höher oxidierten Spezies stattfindet. Die Konzentration hoch-oxidierten Spezies wächst dabei mit der Temperatur, was jedoch vermutlich auf die Betrachtung einer

---

Momentaufnahme (Analyse jeweils zwischen 900 und 1000 min TOS) und nicht auf eine abweichende Gleichgewichtslage zurückgeführt werden kann. Bei Temperaturen oberhalb 220 °C kommt es jedoch zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage, da die Decarboxylierung thermisch labiler Carboxylgruppen einsetzt. In Konsequenz dominiert die Absorption von Carbonsäureanhydriden die Carbonylbande des oxidierten Kohlenstoffes. Wird simultan noch die signifikante Abnahme des Gesamtintegrals in die Analyse miteinbezogen, muss festgestellt werden, dass die bei hohen Temperaturen abnehmende Konzentration von Carboxylgruppen auch mit geringeren Oberflächenkonzentrationen von Anhydriden und Lactonen in Verbindung steht. Diese Beobachtung stellt ein Hinweis auf die Entstehung von Anhydriden und Lactonen über Carboxylgruppen als Intermediat dar, welche durch Kondensation mit Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen Anhydride bzw. Lactone bilden. Mit der Abnahme der Konzentration von Carbonsäuren aufgrund einer zunehmenden Desorptionsgeschwindigkeit, sinkt auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung der thermisch stabilen Lactone und Anhydride über die entsprechenden Folgereaktionen.

### 6.5.2. Einfluss von H<sub>2</sub>O und Methanol in oxidierender Atmosphäre auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils

Im Folgenden wird nun zusätzlich zu O<sub>2</sub> Wasser bzw. MeOH der Reaktionsatmosphäre hinzugefügt. Wasser ist das Haupt-Koppelprodukt der Umsetzung von MeOH an Kohlenstoffkatalysatoren, da es sowohl bei der Oxidation (zu Formaldehyd oder CO<sub>x</sub>) als auch bei der Dehydratisierung (zu Dimethylether bzw. Dimethoxymethan) entsteht. Wird schließlich MeOH und O<sub>2</sub> über O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> als Katalysator geleitet, beinhalten die gemessenen DRIFTS-Spektren dementsprechend den kombinierten Einfluss von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und MeOH, wobei der Einfluss aller anderen Reaktionsprodukte aufgrund des zu erwartenden geringen Umsatzes im gewählten Temperaturbereich vernachlässigt wird.

Die Analyse der DRIFT-Spektren der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit O<sub>2</sub> in Präsenz von H<sub>2</sub>O ergibt grundsätzlich dieselben Trends wie sie auch ohne das Beimischen von H<sub>2</sub>O beobachtet wurden (Abbildung 93a, die Kontourplots der einzelnen Messungen sind in Abbildung 124 im Anhang dargestellt). Das Gesamtintegral steigt mit zunehmender Temperatur zunächst deutlich an, durchläuft bei 220 °C ein Maximum und fällt bei weiter steigenden Reaktionstemperaturen wieder ab. Weiterhin kann die stetige Abnahme des Anteils von Carbonylspezies (von 27 % bei 140 °C auf 10 % bei 260 °C) und Carbonsäuren (von 21 % bei 140 °C auf 7 % bei 260 °C) am Gesamtintegral beobachtet werden, wobei gleichzeitig der Anteil von Anhydriden steigt (von 28 % bei 140 °C auf 61 % bei 260 °C (Anhydrid I + II)) und der von Lactonen konstant bleibt. Dementsprechend bleibt auch die grundsätzliche Interpretation gleich, die bis 220 °C von einer zunehmenden Bildung oxidierte Spezies ausgeht, und bei Temperaturen über 220 °C die Decarboxylierung von Carbonsäuren zunehmenden Einfluss gewinnt. Obwohl ähnliche Trends beobachtet werden, ist doch ein Einfluss von Wasser auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles zu beobachten. Dies macht sich vor allem im geringeren Anhydridanteil bemerkbar, der über den gesamten Temperaturbereich 10 - 12 Prozentpunkte unterhalb des für die Oxidation mit reinem O<sub>2</sub> bestimmten Anteil liegt. Diese Verschiebung könnte unter anderem an einer verschobenen Gleichgewichtslage der Kondensationsreaktion von Carboxylgruppen liegen, die durch die Präsenz von Wasser in der Reaktionsatmosphäre zu den Edukten verschoben wird. Weiterhin könnte Wasser im betrachteten Temperaturbereich als Nukleophil wirken, und eine Öffnung der stark elektrophilen Anhydride in einer Hydrolysereaktion bewirken. Konsequenz beider Mechanismen wäre zunächst eine erhöhte Konzentration an Carboxylgruppen, die bei



Temperaturen  $>220\text{ }^{\circ}\text{C}$  dann aufgrund der Decarboxylierung der Carbonsäuren wieder stark abnimmt.

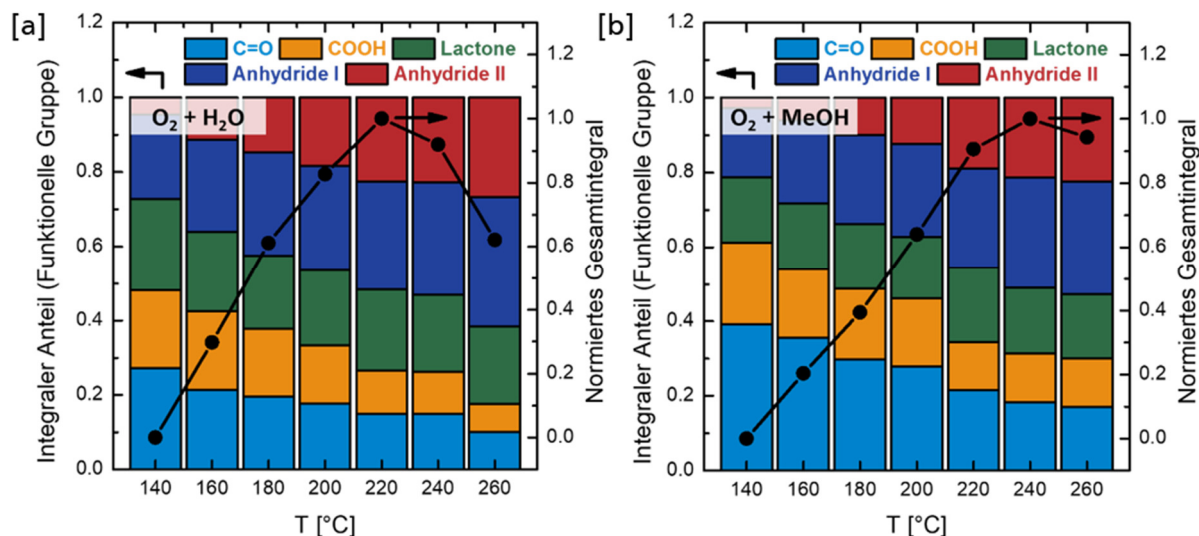


Abbildung 93: Anteil der Integrale der Gaussfunktionen individueller Oberflächenoxide am Gesamtintegral der Carbonylbande, sowie Verlauf des zwischen 0 und 1 normierten Gesamtintegrals der Carbonylbande bei der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit [a] O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie [b] O<sub>2</sub> und MeOH bei verschiedenen Temperaturen. Ausgewertet wurden die DRIFT-Spektren zwischen 900 und 1000 min TOS, wobei der jeweilige Mittelwert der Integralanteile einzelner Oberflächenoxide sowie des Gesamtintegrals gezeigt ist. Es wurden jeweils 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei der angegebenen Temperatur mit 6 vol-% O<sub>2</sub> und 1,5 vol-% H<sub>2</sub>O bzw. MeOH bei 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt.

Wird O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> einer Atmosphäre aus O<sub>2</sub> und MeOH ausgesetzt, bleiben die bei der Oxidation mit reinem O<sub>2</sub> beobachteten Trends grundsätzlich bestehen, wobei das Gesamtintegral jedoch erst bei 240 °C ein Maximum durchläuft, um bei weiter erhöhten Temperaturen wieder abzufallen (Abbildung 93b, die Kontourplots der einzelnen Messungen sind in Abbildung 125 im Anhang dargestellt). Die Integralanteile von Anhydriden wachsen auch in Präsenz von MeOH mit zunehmender Temperatur (von 21 % bei 140 °C auf 52 % bei 260 °C) auf Kosten der Anteile von Carbonylspezies (40 % bei 140 °C; 17 % bei 260 °C) und Carboxylgruppen (22 % bei 140 °C, 13 % bei 260 °C). Die Absolut bestimmten Integralanteile weisen jedoch bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles zu den Ergebnissen der Oxidationen mit reinem O<sub>2</sub> auf: So ist der Integralanteil von Anhydriden über den gesamten Temperaturbereich gegenüber dem einer Atmosphäre die lediglich O<sub>2</sub> als Reaktivkomponente enthält um ~20 % niedriger, wobei der Anteil von Carbonylspezies und Carboxylgruppen dementsprechend erhöht ist. Letztendlich ist dies eine Verstärkung des bereits bei der Oxidation von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit dem Gemisch aus O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O beobachteten Effekts, der die Hemmung der Anhydridentstehung bzw. den hydrolytischen Abbau von Anhydriden durch MeOH nahelegt. An dieser Stelle muss jedoch auch betont werden, dass auch der Einfluss von Produkten einer katalytischen Umsetzung von MeOH (H<sub>2</sub>O, DME, DMM, FA) eine Rolle spielen könnte, wenngleich dies aufgrund der geringen zu erwartenden Umsätze sowie der chemischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte (mit Ausnahme von H<sub>2</sub>O) unwahrscheinlich erscheint. Interessant ist daneben auch der vergleichsweise hohe Anteil von Carbonylspezies an der Carbonylbande, der über den gesamten Temperaturbereich deutlich höher ist als bei den Experimenten mit O<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O als Reaktivkomponenten. Die Interpretation dieser Beobachtung gestaltet sich jedoch aufgrund der teilweise widersprüchlichen Zuordnung des Spektralbereiches um 1740 cm<sup>-1</sup> schwierig.

Wird der Verlauf des Gesamtintegrals in die Diskussion miteinbezogen, so wird im Vergleich der drei Versuchssequenzen (Oxidation mit O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, MeOH/O<sub>2</sub>) klar, dass die



Kohlenstoffoberfläche in Präsenz von Wasser und Methanol acider sein muss, als wenn die Atmosphäre lediglich O<sub>2</sub> als Reaktivkomponente enthält. Diese Entwicklung findet in Präsenz von MeOH ihren Höhepunkt, wo selbst bei 260 °C einerseits das Gesamtintegral der Carbonylbande noch verhältnismäßig groß ist, und andererseits signifikante Beiträge von Carboxylgruppen zur Gesamtabsorption detektiert werden. Letztendlich muss diese Beobachtung Konsequenz eines Gleichgewichtszustandes sein, in dem trotz der Decarboxylierungsreaktion bei 260 °C Carbonsäuregruppen durch Reoxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts und durch Hydrolyse von Anhydriden so schnell nachgebildet werden, dass eine signifikante Konzentration von Carboxylgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche präsent ist.

### 6.5.3. Einfluss von H<sub>2</sub>O und Methanol in inerter Atmosphäre auf die Evolution des Oberflächenoxidprofils

Um den Einfluss von Wasser und Methanol auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles näher zu beleuchten, wurden Experimente ohne Sauerstoff in der Reaktionsatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> zunächst in einer Atmosphäre aus O<sub>2</sub> in Helium bei 260 °C voroxidiert, und dieses oxidierte Material wurde anschließend bei derselben Temperatur reinem Helium (als Kontrollexperiment), H<sub>2</sub>O in Helium und MeOH in Helium ausgesetzt (Abbildung 94).

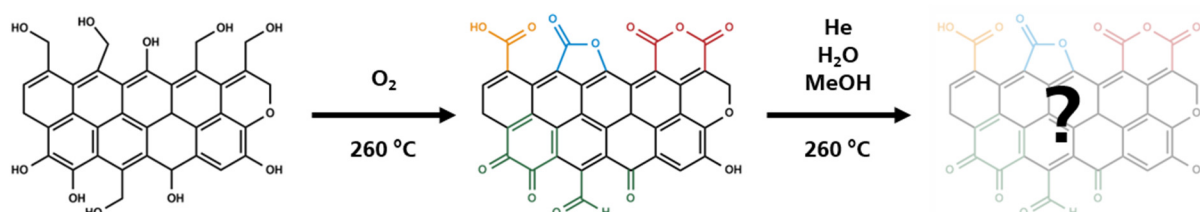


Abbildung 94: Untersuchung des Einflusses von Helium (als Kontrollexperiment), H<sub>2</sub>O und MeOH auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles von bei 260 °C oxidiertem O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>.

Das Kontrollexperiment zeigt keine Veränderung des Oberflächenoxidprofils des oxidierten O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>s in Helium (Abbildung 95). Diese Beobachtung zeigt, dass das Oberflächenoxidensemble des bei 260 °C in O<sub>2</sub> oxidierten Kohlenstoffes sich im (thermischen) Gleichgewicht befindet, da keine weitere Desorption von thermolabilen Oberflächengruppen beobachtet werden kann. Hinsichtlich der Konzentration von thermolabilen Carboxylgruppen scheint diese Beobachtung eine deutlich höhere Zersetzungs- bzw. Decarboxylierungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Geschwindigkeit der Entstehung durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts bei 260 °C nahezulegen.

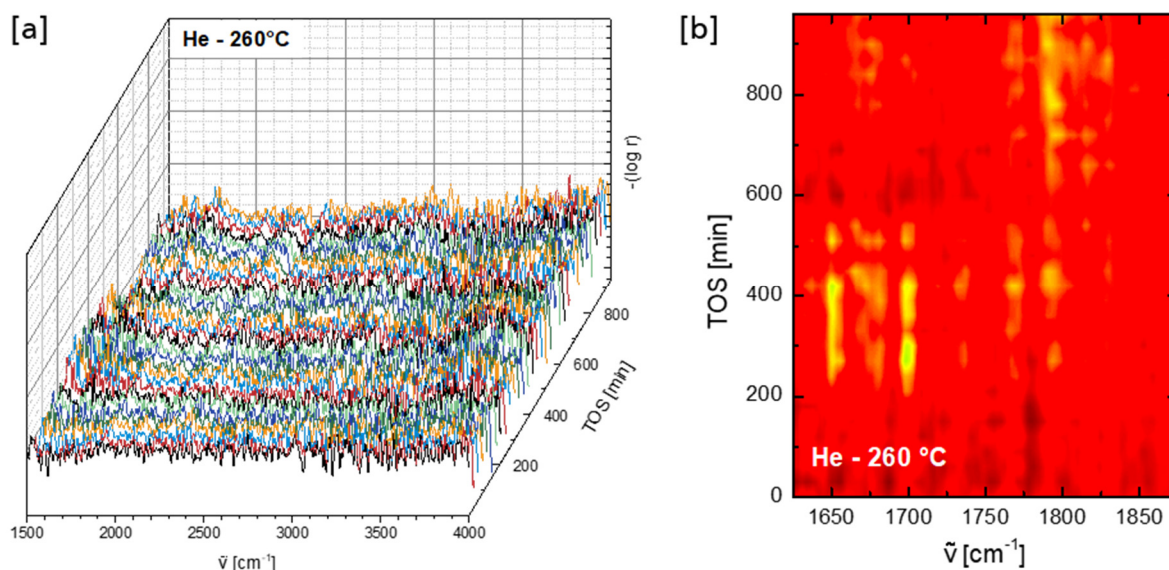


Abbildung 95: Einfluss von Helium auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles von voroxidiertem O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> als Kontrollexperiment. Die Voroxidation wurde mit 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit 6 vol-% O<sub>2</sub> in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) über 1000 min bei 260 °C durchgeführt. [a] Wasserfalldiagramm und [b] Konturplot des anschließenden Experiments, das in reinem Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) bei 260 °C über 1000 min durchgeführt wurde. Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, voroxidiertes O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz. Die Wasserfalldiagramme bzw. Konturplots in Abbildung 95, Abbildung 96 und Abbildung 97 weisen jeweils dieselbe Skalierung der z-Achse auf.

Wird der voroxidierte O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> bei 260 °C neben Helium auch Wasser ausgesetzt, so kann eine deutliche Abnahme der Absorption im Carbonylbereich beobachtet werden (Abbildung 96). Die negative Bande die ab ca. 200 min TOS detektiert werden kann, ist dabei bei 1800 cm<sup>-1</sup> positioniert und eine besitzt eine deutliche Schulter die zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Diese Beobachtung belegt die zuvor diskutierte Hypothese, dass Anhydride in Präsenz von H<sub>2</sub>O hydrolysiert werden. Als Reaktionsprodukt dieser Transformation entstehen Carboxylgruppen, die jedoch entweder schnell durch Decarboxylierung zersetzt werden, oder durch Rekondensation wieder Anhydride bilden. Eine Zunahme der Absorption im Spektralbereich um 1760 cm<sup>-1</sup> als Zeichen einer im Vergleich zum Ausgangsmaterial erhöhten Konzentration von Carbonsäuregruppen kann im Rahmen des gegebenen Signal/Rausch Verhältnis jedenfalls nicht detektiert werden. Ein weiterer Grund für die nicht beobachtete Zunahme der Carbonsäurekonzentration könnten auch die überlagernden Absorptionsbereiche von Carbonsäuren und Lactonen sein, wobei eine langsame Lactonhydrolyse eine leichte Konzentrationserhöhung von Carboxylgruppen überdecken könnte. Letztendlich erfolgt die Hydrolyse von Anhydriden recht langsam, da erst nach 200 min TOS erste Anzeichen für den Abbau detektiert werden. Insgesamt bestätigt dieses Experiment die zuvor diskutierten Ergebnisse, die zeigen konnten, dass die Präsenz von Wasser in der Reaktionsatmosphäre den Anteil von Anhydriden am Oberflächenoxidensemble verringert. Die hier dargestellten Ergebnisse liegen im Einklang mit Beobachtungen von MELDRUM *et al.*, die in der einzigen publizierten *in situ* DRIFTS Untersuchung an Kohlenstoffen den Abbau von Anhydriden durch Wasser und Ammoniak beobachten konnten. <sup>[107]</sup>

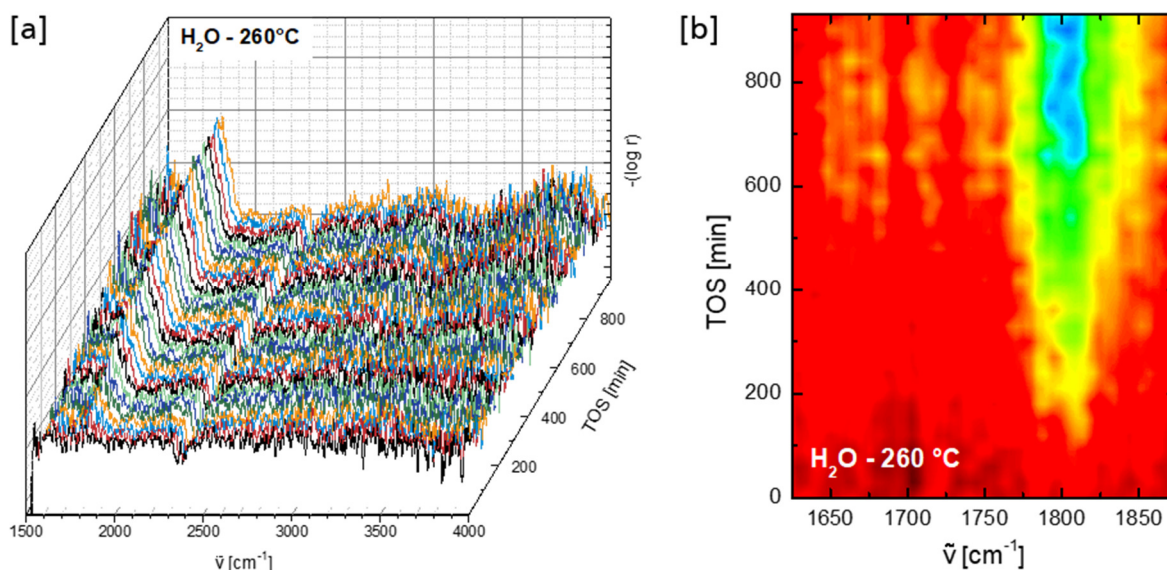


Abbildung 96: Einfluss von Wasser auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles von voroxidiertem O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>. Die Voroxidation wurde mit 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit 6 vol-% O<sub>2</sub> in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) über 1000 min bei 260 °C durchgeführt. [a] Wasserfalldiagramm und [b] Konturplot des anschließenden Experiments, das mit 1,5 vol-% H<sub>2</sub>O in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) bei 260 °C über 1000 min durchgeführt wurde. Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, voroxidiertes O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz. Die Wasserfalldiagramme bzw. Konturplots in Abbildung 95, Abbildung 96 und Abbildung 97 weisen jeweils dieselbe Skalierung der z-Achse auf.

Wird der voroxidierte O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit Methanol in Helium beaufschlagt, zeigt sich derselbe Effekt wie zuvor schon bei H<sub>2</sub>O beobachtet: Es kann ein deutlicher Abfall der Absorption im Bereich der Carbonylbande beobachtet werden (Abbildung 97). Dabei ist die Intensitätsabnahme im Vergleich zum H<sub>2</sub>O im Falle des Methanols deutlich schneller, bereits nach 60 min TOS kann eine signifikante Abnahme der Absorption beobachtet werden. Die negative Absorptionsbande ist bei ca. 1800 cm<sup>-1</sup> positioniert und besitzt eine deutliche Schulter die bei ca. 1850 cm<sup>-1</sup> liegt. Zusätzlich zu dieser Bande wird ebenfalls eine Abnahme der Absorption im Bereich um 1650 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die allerdings aufgrund des niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in diesem Bereich schwer zu interpretieren ist. Literaturangaben verordnen jedoch in diesem Bereich die Absorption von Chinonen, welche als aktive Zentren für die Methanolveroxydation zu Formaldehyd in Frage kommen (Tabelle 2). Die Reduktion dieser Chinone zu den korrespondierenden Hydrochinonen könnte die Abnahme der Absorptionsintensität in diesem Spektralbereich erklären.

Analog zum Einfluss des Wassers kann von einem hydrolytischen Abbau von Säureanhydriden durch MeOH auf dem oxidierten O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> ausgegangen werden. Dabei ist ebenfalls im Bereich von 1760 cm<sup>-1</sup> keine Zunahme der Absorption zu beobachten, was wiederum auf eine vergleichsweise schnelle Desorption der durch den Abbau von Anhydriden entstehenden Carbonsäuregruppen bzw. Rekombination durch Kondensation schließen lässt. Die Hydrolyse von Anhydriden durch Methanol ergibt jedoch nicht nur Carbonsäuregruppen als einziges Produkt (wie im Falle von Wasser als Nukleophil), sondern produziert einen Methylester und eine Carbonsäuregruppe pro Anhydrid. Das Absorptionsmaximum (und die Desorptionstemperatur) dieses Methylesters ist unbekannt, was die Analyse der Carbonylbande durch Kurvenanpassung in der hier praktizierten Form verfälschte könnte. Dennoch ist das zuvor diskutierte Ergebnis, dass die Kohlenstoffoberfläche in Präsenz von Sauerstoff und Methanol eine erhöhte Konzentration von Carboxylgruppen aufweist und damit deutlich acider ist, als wenn nur O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O als Reaktivkomponenten in der Atmosphäre enthalten sind, plausibel. Zwar unterliegen die Carboxylgruppen bei 260 °C der Decarboxylierung, jedoch

werden durch den Abbau von Säureanhydriden durch Methanol Carboxylgruppen so schnell nachgeliefert, dass eine signifikante Gleichgewichtskonzentration detektiert werden kann.

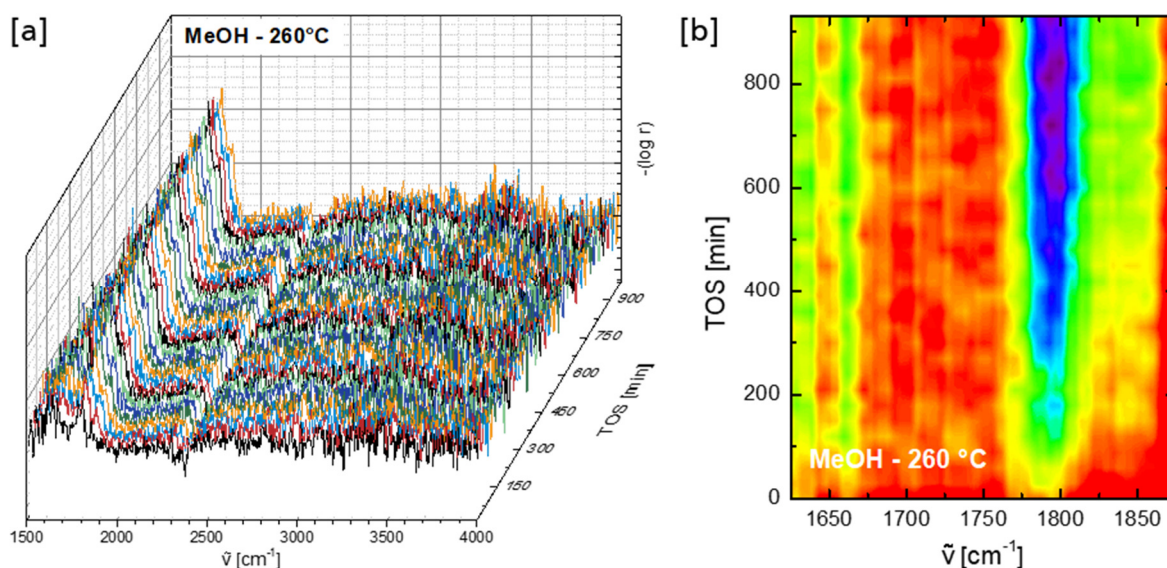


Abbildung 97: Einfluss von Methanol auf die Zusammensetzung des Oberflächenoxidensembles von voroxidiertem O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>. Die Voroxidation wurde mit 25 mg O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> mit 6 vol-% O<sub>2</sub> in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP) über 1000 min bei 260 °C durchgeführt. [a] Wasserfalldiagramm und [b] Konturplot des anschließenden Experiments, das mit 1,5 vol-% MeOH in Helium bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> bei 260 °C über 1000 min durchgeführt wurde. Die Spektren wurden als Differenzspektren aufgezeichnet, voroxidiertes O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> diente als Referenz. Die Wasserfalldiagramme bzw. Konturplots in Abbildung 95, Abbildung 96 und Abbildung 97 weisen jeweils dieselbe Skalierung der z-Achse auf.

#### 6.5.4. Mechanismus der Hochtemperaturacidität kohlenstoffbasierter ODH Katalysatoren

Abbildung 98 zeigt die verschiedenen möglichen Gleichgewichtsreaktionen, die unter Beteiligung von Sauerstoff, Methanol und Wasser die Konzentration von Säureanhydriden und Carbonsäuren bei Temperaturen >220 °C beeinflussen. Die Oxidation/Desorption ist aufgrund des Kohlenstoffabbaus streng genommen natürlich keine Gleichgewichtsreaktion; der Fokus soll hier allerdings auf der Zusammensetzung der Oberflächenoxidensembles liegen. Es wird deutlich, dass Anhydride und Carboxylgruppen unter den Bedingungen der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Methanol Teil eines komplexen Systems von chemischen Gleichgewichten sind, das durch Temperatur und Atmosphärenzusammensetzung beeinflusst wird. Letztendlich sorgt die Präsenz sowohl von Methanol als auch von Wasser als Koppelprodukt der Methanolumsetzung, für eine Verschiebung der Gleichgewichtslage weg von Anhydriden und hin zu Carboxylgruppen bzw. deren Methylestern. Diese Schlussfolgerung impliziert massive Auswirkungen auf das Selektivitätsmuster der kohlenstoffkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Methanol. Während unter dem alleinigen Einfluss von O<sub>2</sub> im für die ODH interessanten Temperaturregime (>240 °C) lediglich sehr geringe Konzentrationen von Carbonsäuren detektiert werden, schafft sich MeOH als Edukt durch Hydrolyse von Carbonsäurederivaten quasi selbständig aktive saure Zentren. Dieser Effekt wird durch die Präsenz von Wasser als Koppelprodukt von katalysierten Dehydratisierungs- bzw. Oxidationsreaktionen verstärkt, was letztlich auch das kürzlich von Qi *et al.* beobachtete Selektivitätsmuster erklären kann: Obwohl die Reaktionstemperatur von 320 °C eine sehr schnelle Decarboxylierung von Carbonsäuregruppen impliziert, wurde bei der Umsetzung von Methanol an MWCNT's eine Selektivität von 60 % (bei einem Methanolumsatz



von 60 %) zum Säureprodukt Dimethylether detektiert.<sup>[61]</sup> Aufgrund des Methanolumsatzes, und der damit verbundenen Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre, ist zudem eine Ortsabhängigkeit der Zusammensetzung des Oberflächenoxidprofils des Kohlenstoffkatalysators zu erwarten. Dies wiederum impliziert auch eine Ortsabhängigkeit des Selektivitätsmusters, die über den Einfluss von veränderlichen/abnehmenden Eduktkonzentrationen hinausreicht.

Aufgrund der unklaren Lage des Carbonylabsorptionsmaximums von Carbonylspezies wie Ketonen, Aldehyden und Chinonen können keine Rückschlüsse auf die Ursache der Unterschiede in der katalytischen Performance bezüglich des Umsatzes und der Formaldehydselektivität von O-PDC und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> geschlossen werden. Dennoch kann mit den vorhandenen Ergebnissen zumindest auf die Ursache der effizienten Produktion von „Säureprodukten“ wie etwa Dimethylether durch Kohlenstoffkatalysatoren unter Bedingungen der oxidativen Dehydrierung von Methanol geschlossen werden.

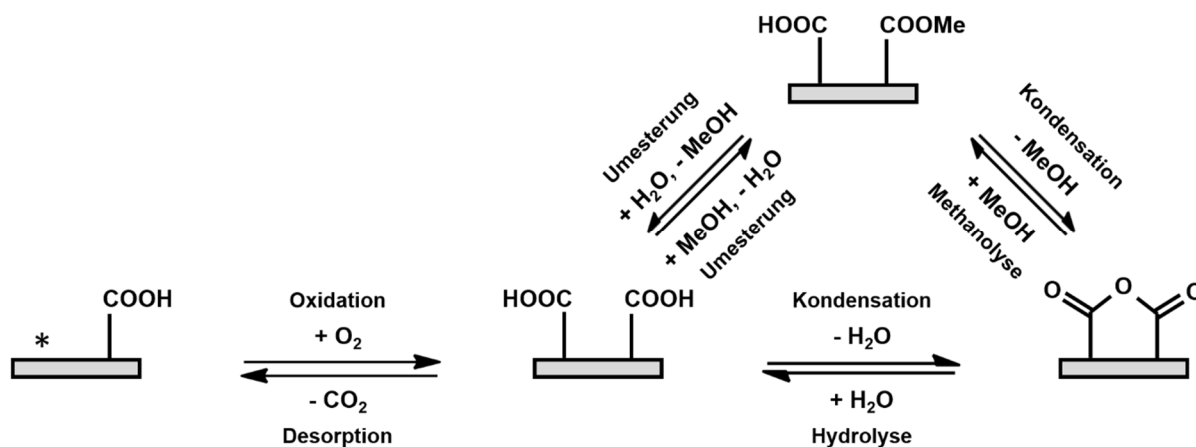


Abbildung 98: Schematische Darstellung der Transformationen von Oberflächenoxiden die in der Reaktionsatmosphäre der Methanol ODH die Oberflächenkonzentration von Carboxylgruppen beeinflussen.



---

## 7. Zusammenfassung

---

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Syntheseroute zu polymerabgeleiteten Kohlenstoffen als technisch handhabbare Katalysatoren sowie ebenso als geeignete Modellmaterialien für die kohlenstoffkatalysierte oxidative Dehydrierung von Ethanol. Weiterhin sollte eine Untersuchung von Sauerstoffoberflächengruppen auf Kohlenstoffkatalysatoren vorgenommen werden, da diese als aktive Zentren in oxidativen Dehydrierungsreaktionen dienen. Zu diesem Zweck sollte *in situ* DRIFT-Spektroskopie als Methode zur Untersuchung von Kohlenstoffoberflächenoxiden unter Reaktionsbedingungen etabliert und angewendet werden.

Es wurde eine flexible Syntheseroute für die Herstellung von polymerbasierten, mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen etabliert, die im Wesentlichen auf der Kombination eines Weich-Templat Verfahrens und katalytischer Graphitisierung basiert. Als Grundlage der vorgeschlagenen Syntheseprozedur diente ein Monomersystem aus 1,3,5-Trihydroxybenzol und Formaldehyd, wobei die Polymerisation in Anwesenheit eines als Weich-Templat dienenden Poly(ethylenoxid)-Poly(propylenoxid)-Poly(ethylenoxid) Triblockcopolymers durchgeführt wurde. Durch eine Behandlung mit Chloressigsäure konnte eine Funktionalisierung der Polymeroberfläche mit Carboxylgruppen realisiert, und damit eine signifikante Ionenaustauschkapazität eingeführt werden. Mit Hilfe dieser Oberflächengruppen konnte anschließend eine homogene Beladung des Kohlenstoffpräkursors mit einem Graphitisierungskatalysator (Ni, Fe, Co) über Ionenaustausch durchgeführt werden konnte.

Die durch Pyrolyse des mit Ni, Fe bzw. Co beladenen Polymers ergab einen mesoporösen, in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur graphitischen Kohlenstoff, der sphärische Partikel mit etwa 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser aufwies.

Die auf der vorgeschlagenen Syntheseroute hergestellten Kohlenstoffe wiesen sowohl Mikro- als auch Mesoporen auf, wobei das Maximum der Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich bei ca. 10 nm positioniert war. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der polymerabgeleiteten Kohlenstoff erwies sich als abhängig von der verwendeten Pyrolysetemperatur, wobei die spezifische Oberfläche von Werten zwischen 450 bis 550  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  bei 700 °C auf Werte zwischen 100 und 180  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  bei einer Pyrolysetemperatur von 1400 °C absank. Durch Einsatz von Triblockcopolymeren mit variierenden Massenanteilen der polaren bzw. des unpolaren Blocks konnte die Porengrößenverteilung in geringem Maß variiert werden. Mischungen von verschiedenen Weich-Templaten legten ebenfalls lediglich eine geringe Variabilität des Porensystems auf der vorgeschlagenen Syntheseroute nahe.

Mit Ni, Fe bzw. Co beladene Polymeren, wurden bei Temperaturen zwischen 700 und 1500 °C einer Pyrolyse unterzogen, wobei die Kristallinität der so hergestellten Kohlenstoffe mittels Ramanspektroskopie, XRD, TPO und TEM untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Eisen als auch Cobalt bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 700 °C eine Graphitisierung des Kohlenstoffes induzieren, wohingegen Ni erst bei 1000 °C eine Aktivität als Graphitisierungskatalysator zeigte. Die durch katalytische Graphitisierung erzeugten Kohlenstoffe sind Hybrid-Materialien, wobei die Domänen, die während der Pyrolyse in Kontakt mit dem Graphitisierungskatalysator kommen graphitisch sind, wohingegen solche die nicht in Kontakt mit dem Katalysator kommen amorph bleiben. Die durch katalytische Graphitisierung erzeugten graphitischen Domänen wiesen eine ungeordnete Mesostruktur auf, die sich durch stark verkrümmte, ineinander verwobene Graphitbänder auszeichnete. Die Stapelhöhe und -ordnung graphitischer Domänen, die durch die Parameter  $L_c$  und  $d_{002}$  wiedergegeben wird, zeigte sich als unabhängig von der Pyrolysetemperatur, wobei Ni im Gegensatz zu Fe und Co als Graphitisierungskatalysator eine größere Stapelhöhe und idealem Graphit ähnliche

---

Netzebenenabstände erzeugte. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur erhöhte sich die Kristallitgröße parallel zu den Graphenebenen  $L_a$  und erreicht bei 1400 °C unabhängig vom Graphitisierungskatalysator Werte zwischen 15 und 17 nm. Als Konsequenz dessen erhöhte sich mit allen eingesetzten Graphitisierungskatalysatoren auch der Massenanteil graphitischer Domänen wobei dieser mit Ni als Graphitisierungskatalysator und einer Pyrolysetemperatur von 1500 °C bis zu 69 Gew.-% erreichte.

Mit Ni und Co bei 1500 °C graphitisierte Kohlenstoffe wiesen im Gegensatz zu allen anderen Untersuchten Proben zwei koexistierende graphitische Phasen auf. Dabei glich die eine graphitische Phase in ihren Parametern ( $L_c$ ,  $L_a$ ,  $d_{002}$ ) denen die auch bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen erzeugt wurden, wohingegen die zweite graphitische Phase eine signifikant höhere strukturelle Ordnung senkrecht zu den Graphenebenen aufwies. Dabei wurden deutlich größere Stapelhöhen und signifikant kleinere Netzebenenabstände ermittelt.

Vor dem Einsatz als Katalysatoren wurden die Kohlenstoffe durch eine milde Voroxidation aktiviert. Dabei konnten durch das selektive Entfernen von amorphen Domänen die Porenstruktur geöffnet und Zugänglichkeit zu zuvor eingeschlossenen graphitischen Domänen geschaffen werden. In diesem Zusammenhang stiegen auch die spezifischen Oberflächen deutlich an, wobei die spezifische Oberfläche des bei 1400 °C mit Ni graphitisierten Materials durch die Voroxidation von 171 auf 640 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> anstieg, während bei dem bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni synthetisierten Material ein Anstieg von 38 auf 182 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> zu verzeichnen war. Gleichzeitig blieben die graphitischen Domänen der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe durch die gewählte milde Oxidationsprozedur unversehrt erhalten.

Zwischen 1000 und 1500 °C in Anwesenheit von Ni und Co synthetisierte mesoporöse, graphitische Kohlenstoffe wurden auf ihre katalytische Aktivität in der oxidativen Dehydrierung von Ethanol getestet. Dabei konnte bei allen eingesetzten Kohlenstoffkatalysatoren Acetaldehyd als Hauptprodukt gewonnen werden, als Nebenprodukte wurden CO, CO<sub>2</sub> und Ethylacetat nachgewiesen. Es konnte gezeigt werden, dass die kristalline Mikrostruktur der Kohlenstoffe sowohl für die Langzeitstabilität als auch für die katalytische Performance der Kohlenstoffkatalysatoren eine wichtige Rolle spielt. In diesem Zusammenhang konnten nur Kohlenstoffe mit einem hohen Massenanteil graphitischer Domänen eine ausreichende Langzeitstabilität für den Einsatz als Katalysator aufweisen. Im Hinblick auf Aktivität und Selektivität zu Acetaldehyd scheint die strukturelle Ordnung der graphitischen Domänen entscheidend zu sein: Obwohl die bei 1200 °C und 1400 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten Materialien deutlich höhere spezifische Oberflächen aufweisen, konnte mit den bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni und Co graphitisierten Materialien, vermutlich aufgrund der Präsenz einer strukturell hochgeordneten Graphitphase, die mit Abstand höchste Aktivität (32 % Umsatz bei 330 °C) und Selektivität zu Acetaldehyd (82 %) erzielt werden.

Im Vergleich zu mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die als Benchmark-Katalysatoren herangezogen wurden, konnte mit den bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni oder Co hergestellten polymerabgeleiteten Kohlenstoffen eine gleichwertige massenbezogene Katalysatorperformance erreicht werden. Im Hinblick auf die volumetrische Aktivität konnten die neuartigen polymerabgeleiteten Katalysatoren jedoch eine bis zu 10-fach höhere Raum-Zeit-Ausbeute von Acetaldehyd erzielen.

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Etablierung der DRIFT-Spektroskopie für die Analyse von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoffen, und ihr anschließender Einsatz um anhand von Kohlenstoffmodellmaterialien die Rolle sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen in der oxidativen Dehydrierung von Methanol unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

---

Zu diesem Zweck wurde zunächst die Problematik der hohen Eigenabsorption von Kohlenstoffmaterialien im Infrarotbereich bearbeitet, wobei vor allem der Einfluss der Sauerstoffbeladung auf die Qualität von DRIFT-Spektren untersucht wurde. In diesem Zusammenhang konnte festgestellt werden, dass sich die Spektrenqualität mit zunehmender Sauerstoffbeladung verbessert, und dass die hydrothermale Oxidation von polymerabgeleiteten Kohlenstoffen mit  $\text{HNO}_3$  ein geeigneter Weg ist, um Modellmaterialien mit hohem Sauerstoffgehalt herzustellen.

Eine große Herausforderung bei der DRIFT-Spektroskopie an Kohlenstoffen stellt die Überlagerung der Absorptionen chemisch ähnlicher Oberflächenoxide in DRIFT-Spektren dar. Um dennoch eine Interpretation der Spektren zu ermöglichen, wurden insgesamt vier verschiedene Strategien ausgearbeitet, um über selektive Funktionalisierung von oxidierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoffen analytische Standards für die DRIFT-Spektroskopie herzustellen. Die selektive Funktionalisierung wurde in diesem Zusammenhang mit einer umfassenden Charakterisierung der resultierenden Kohlenstoffmaterialien via DRIFTS, TPD, XPS, potentiometrische Titration und Boehm Titration begleitet. Übergeordnetes Ziel der verschiedenen Funktionalisierungsstrategien war die Aufklärung der Carbonylabsorption individueller Oberflächenoxide.

Eine Schutzgruppenstrategie zielte auf die Aufklärung der Carbonylabsorption von Carbonylspezies wie Aldehyden, Ketonen und Chinonen ab. Dazu wurde ein oxidiertes, polymerabgeleiteter Kohlenstoff zunächst mit Ethylenglycol umgesetzt, um Elektrophile mit Abgangsgruppe (Carbonsäurederivate) in die korrespondierenden Ester, und Elektrophile ohne Abgangsgruppe (Carbonylspezies) in die entsprechenden Acetale zu überführen. Eine im Anschluss durchgeführte Reduktion des Kohlenstoffes mit Lithiumaluminiumhydrid ermöglichte die Reduktion der entstandenen Ester unter Erhalt der durch Acetale maskierten Carbonylspezies. Die Carbonylspezies konnten anschließend durch saure Hydrolyse freigesetzt werden, woraufhin das Carbonylabsorptionsmaximum von Aldehyden und Ketonen extrahiert werden konnte ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ).

Die zweite Strategie beinhaltete die vollständige Reduktion eines oxidierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoffes durch  $\text{LiAlH}_4$ , wobei eine Kohlenstoffoberfläche resultiert, die ausschließlich mit Alkoholen und Ethern besetzt ist. Dieses definierte Oberflächenoxidensembles kann nun als Startpunkt für chemisches Pfropfen (*chemical grafting*) dienen, wobei Oberflächenhydroxylgruppen als Ankerpunkt für die organisch-chemische Einführung von funktionellen Gruppen über Spacer dienen. Die auf diesem Weg eingebrachten Oberflächengruppen (Carboxylgruppen, Phenylester, Methylether) konnten jedoch nicht für die Extraktion von Absorptionsmaxima genutzt werden, da diese sich in ihrer chemischen Struktur (linear vs. zyklisch, isoliert vs. konjugiert) von durch Oxidation des Kohlenstoffgrundgerüsts eingeführten Oberflächenoxiden unterscheiden.

Die dritte Strategie zielte darauf ab, durch basische Hydrolyse und thermische Kondensation Carbonsäurederivate (Carboxygruppen, Anhydride, Lactone) ineinander zu überführen. Durch basische Hydrolyse von Anhydriden und Lactonen gelang es, einen oxidierten, polymerabgeleiteten Kohlenstoff zu erzeugen, dessen Oberfläche mit Carboxylgruppen angereichert ist, deren Carbonylabsorptionsmaxima bei  $1758\text{ cm}^{-1}$  liegt. Durch thermische induzierte (Re-)Kondensation der so erzeugten Carboxylgruppen konnte eine Kohlenstoffoberfläche erzeugt werden, die überwiegend mit Carbonsäureanhydriden besetzt war, wobei zwei Absorptionsmaxima bei  $1792$  und  $1852\text{ cm}^{-1}$  extrahiert werden konnten.

Als letzte Strategie wurde die selektive thermische Desorption genutzt, um durch gezieltes Entfernen thermisch labiler Carboxylgruppen und Anhydride eine

---

Kohlenstoffoberfläche zu erzeugen, die weitgehend mit Lactonen besetzt ist. Diese Lactone weisen ein Carbonylabsorptionsmaximum bei  $1771\text{ cm}^{-1}$  auf.

Die Aufklärung der Carbonylabsorption der einzelnen Oberflächenoxiden ermöglichte nun die Untersuchung der Rolle von sauerstoffhaltigen Oberflächenoxiden im Kontext der oxidativen Dehydrierung von Methanol mittels *in situ* DRIFT-Spektroskopie. Als Ausgangsmaterial für diese Experimente kam dabei der exklusiv mit Hydroxylgruppen und Ethern besetzte,  $\text{LiAlH}_4$ -reduzierte Kohlenstoff zum Einsatz. Zunächst wurde die Evolution des Oberflächenoxidensembles in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zwischen  $140$  und  $260\text{ °C}$  untersucht. Dabei konnte eine mit zunehmender Temperatur schneller verlaufende Entstehung hoch oxidierter Oberflächenoxide (Carboxylgruppen, Lactone, Anhydride) und ab Temperaturen von  $220\text{ °C}$  eine Konzentrationsabnahme von Carboxylgruppen aufgrund von thermischer Desorption beobachtet werden. Aufgrund dessen stellten oberhalb von  $220\text{ °C}$  Anhydride die im DRIFT-Spektrum dominierende Spezies dar.

Wurde die Kohlenstoffoberfläche neben Sauerstoff zusätzlich Wasser oder Methanol ausgesetzt, war die zu beobachtende Konzentrationsabnahme von Carboxylgruppen im Temperaturregime zwischen  $220$  und  $260\text{ °C}$  deutlich geringer ausgeprägt, wobei dafür der Anteil von Anhydriden zurückging. Experimente ohne Sauerstoff, in denen ein voroxidiertes polymerabgeleiteter Kohlenstoff Wasser oder Methanol ausgesetzt wurde, konnten zeigen, dass sowohl Wasser als auch Methanol eine Hydrolyse von Anhydriden im betrachteten Temperaturbereich verursachen, und so für die erhöhte Carboxylgruppenkonzentration verantwortlich sind.

Diese Ergebnisse können das Selektivitätsmuster der oxidativen Dehydrierung von Methanol an Kohlenstoffkatalysatoren erklären, bei der eine hohe Selektivität ( $60\%$ ) zum unerwünschten Säureprodukt Dimethylether beobachtet wird. Obwohl die Decarboxylierung von Carbonsäuren im entsprechenden Temperaturbereich ( $320\text{ °C}$ ) bereits sehr ausgeprägt ist, werden durch die Hydrolyse von thermostabilen Anhydriden durch das Edukt Methanol und das Koppelprodukt Wasser stets acide katalytisch aktive Zentren in Form von Carboxylgruppen nachgeliefert.

---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division **2019**. World Population Prospects 2019.
- [2] a) X. Zheng, R. Wang, R. Wood, C. Wang, E. G. Hertwich, *Nat. Geosci.* **2018**, *11*, 269.; b) J. Murray, D. King, *Nature* **2012**, *481*, 433.
- [3] G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 2135.
- [4] IPCC, **2014**: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- [5] *Paris Agreement*, UN Treaty Collection, Vol. II, Kap. 27; 7d Paris Agreement, **2015**.
- [6] a) *Bundes-Klimaschutzgesetz*. KSG, 2129-64, **2019**; b) Verband der Chemischen Industrie (VCI) e. V., *Daten und Fakten Klimaschutzgesetzgebung*, **2020**.
- [7] Verband der Chemischen Industrie (VCI) e. V., *Chemiewirtschaft in Zahlen*, **2019**.
- [8] Verband der Chemischen Industrie (VCI) e. V., *Daten und Fakten Rohstoffbasis der Chemieindustrie*, **2020**.
- [9] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: the methanol economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [10] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, JR, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta et al., *Science* **2006**, *311*, 484.
- [11] N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, D. Mayer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 1–72.
- [12] A. W. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeiffer, R. D. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 1–34.
- [13] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [14] A. Brumby, P. Braumann, K. Zimmermann, F. van den Broeck, T. Vandeveld, D. Goia, H. Renner, G. Schlamp, K. Zimmermann, W. Weise et al. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [15] a) P. C. H. Mitchell, T. Outteridge, K. Kloska, S. McMahon, Y. Epshteyn, R. F. Sebenik, A. R. Burkin, R. R. Dorfler, J. M. Laferty, G. Leichtfried et al. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**; b) G. Bauer, V. Güther, H. Hess, A. Otto, O. Roidl, H. Roller, S. Sattelberger, S. Köhter-Becker, T. Beyer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.
- [16] W. Qi, D. Su, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3212.
- [17] F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* **1998**, *36*, 159.
- [18] P. Serp, B. F. Machado, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**.
- [19] G. Emig, H. Hofmann, *J. Catal.* **1983**, *84*, 15.
- [20] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2066.
- [21] M. Pereira, J. Órfão, J. Figueiredo, *Appl. Catal., A* **2001**, *218*, 307.
- [22] J. Gläsel, J. Diao, Z. Feng, M. Hilgart, T. Wolker, D. S. Su, B. J. M. Etzold, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5719.
- [23] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.



- 
- [24] G. E. Vrieland, P. G. Menon, *Appl. Catal.* **1991**, 77, 1.
- [25] T. G. Alkhazov, A. E. Lisovskii, T. K. Gulakhmedova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 189.
- [26] a) D. H. James, W. M. Castor in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**; b) E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1974**, 8, 285; c) G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [27] G. E. Vrieland, H. N. Beck, US 3733327, **1973**.
- [28] a) G. E. Vrieland, H. R. Friedli, US 3917732, **1975**; b) G. E. Vrieland, H. R. Friedli, US 3923916, **1975**.
- [29] a) G. E. Vrieland, US 3935126, **1976**; b) G. E. Vrieland, H. R. Friedli, US 3957897, **1976**.
- [30] G. E. Vrieland, *J. Catal.* **1988**, 111, 1.
- [31] R. H. Allen, T. Alfrey, JR., L. D. Yats, US 3497564, **1970**.
- [32] Y. Iwasawa, H. Nobe, S. Ogasawara, *J. Catal.* **1973**, 31, 444.
- [33] a) L. E. Cadus, L. A. Arrua, O. F. Gorriz, J. B. Rivarola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 2241; b) L. E. Cadus, O. F. Gorriz, J. B. Rivarola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1143; c) A. Schraut, G. Emig, H.-G. Sockel, *Appl. Catal.* **1987**, 29, 311.
- [34] G. E. Vrieland, *J. Catal.* **1988**, 111, 14.
- [35] C. S. Lee, US 4652690, **1987**.
- [36] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Carbon* **1994**, 32, 23.
- [37] M. S. Kane, L. C. Kao, R. K. Mariwala, D. F. Hilscher, H. C. Foley, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3319.
- [38] G. C. Grunewald, R. S. Drago, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 227.
- [39] R. S. Drago, K. Jurczyk, *Appl. Catal., A* **1994**, 112, 117.
- [40] a) M. Pereira, J. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal., A* **1999**, 184, 153; b) M. Pereira, J. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal., A* **2000**, 196, 43.
- [41] a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603; b) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [42] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, 44, 1621.
- [43] a) R. Beig, W. Beiglböck, W. Domcke, B.-G. Englert, U. Frisch, P. Hänggi, G. Hasinger, K. Hepp, W. Hillebrandt, D. Imboden et al., *Understanding Carbon Nanotubes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**; b) C. E. Ascheron, A. H. Duhm, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**; c) F. Cataldo, P. Milani, T. Da Ros, *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**; d) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, 297, 787.
- [44] a) B. Rajesh, K. Ravindranathan Thampi, J.-M. Bonard, B. Viswanathan, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1757; b) G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, *Langmuir* **1999**, 15, 750; c) J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7935.
- [45] M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. Órfão, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* **2004**, 42, 2807.
- [46] J. Zhang, D. Su, A. Zhang, Di Wang, R. Schlogl, C. Hebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7319.
- [47] D. Su, N. I. Maksimova, G. Mestl, V. L. Kuznetsov, V. Keller, R. Schlögl, N. Keller, *Carbon* **2007**, 45, 2145.

- 
- [48] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, V. M. Titov, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 343.
- [49] N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1885.
- [50] T.-J. Zhao, W.-Z. Sun, X.-Y. Gu, M. Rønning, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, A. Holmen, *Appl. Catal., A* **2007**, *323*, 135.
- [51] W. Qi, W. Liu, X. Guo, R. Schlögl, D. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13682.
- [52] C. Chen, J. Zhang, B. Zhang, C. Yu, F. Peng, D. Su, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8151.
- [53] B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 644.
- [54] B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913.
- [55] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73.
- [56] V. Schwartz, W. Fu, Y.-T. Tsai, H. M. Meyer, A. J. Rondinone, J. Chen, Z. Wu, S. H. Overbury, C. Liang, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 840.
- [57] G. C. Grunewald, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1636.
- [58] R. D. Weinstein, A. R. Ferens, R. J. Orange, P. Lemaire, *Carbon* **2011**, *49*, 701.
- [59] J. Wang, R. Huang, Z. Feng, H. Liu, D. Su, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1820.
- [60] J. Wang, R. Huang, Y. Zhang, J. Diao, J. Zhang, H. Liu, D. Su, *Carbon* **2017**, *111*, 519.
- [61] P. Yan, X. Zhang, F. Herold, F. Li, X. Dai, T. Cao, B. J. M. Etzold, W. Qi, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4952.
- [62] D. S. Su, X. Chen, G. Weinberg, A. Klein-Hofmann, O. Timpe, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5488.
- [63] J. J. Delgado, X. W. Chen, D. S. Su, S. B. A. Hamid, R. Schlögl, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 3495.
- [64] M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catal. Today* **2005**, *2*, 102-103.
- [65] J. J. Delgado, R. Vieira, G. Reibmann, D. S. Su, N. Keller, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Carbon* **2006**, *44*, 809.
- [66] J. J. Delgado, D. S. Su, G. Reibmann, N. Keller, A. Gajovic, R. Schlögl, *J. Catal.* **2006**, *244*, 126.
- [67] H. Yuan, H.-Y. Liu, J.-Y. Diao, X.-M. Gu, D. S. Su, *New Carbon Mater.* **2013**, *28*, 336.
- [68] H. Yuan, Z. Sun, H. Liu, B. Zhang, C. Chen, H. Wang, Z. Yang, J. Zhang, F. Wei, D. S. Su, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1713.
- [69] D. S. Su, X. Chen, X. Liu, J. J. Delgado, R. Schlögl, A. Gajović, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3597.
- [70] P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [71] D. Moy, C.-M. Niu, H. Tennent, WO 9743116, **1997**.
- [72] M. Pereira, J. Órfão, J. Figueiredo, *Colloids Surf., A* **2004**, *241*, 165.
- [73] D. S. Su, J. J. Delgado, X. Liu, Di Wang, R. Schlogl, L. Wang, Z. Zhang, Z. Shan, F.-S. Xiao, *Chem. - Asian J.* **2009**, *4*, 1108.
- [74] A. Rinaldi, J. Zhang, B. Frank, D. S. Su, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 254.
- [75] J. J. Delgado, X. Chen, J. P. Tessonnier, M. E. Schuster, E. Del Rio, R. Schlögl, D. S. Su, *Catal. Today* **2010**, *150*, 49.
- [76] X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3318.
- [77] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.

- 
- [78] J. Zhang, X. Wang, Q. Su, L. Zhi, A. Thomas, X. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11296.
- [79] X. Guo, W. Qi, W. Liu, P. Yan, F. Li, C. Liang, D. Su, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1424.
- [80] P. E. Fanning, M. Vannice, *Carbon* **1993**, *31*, 721.
- [81] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, *Catal. Today* **2010**, *150*, 2.
- [82] J. Figueiredo, M. Pereira, M. Freitas, J. Órfão, *Carbon* **1999**, *37*, 1379.
- [83] Y. Otake, R. G. Jenkins, *Carbon* **1993**, *31*, 109.
- [84] U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* **1996**, *34*, 983.
- [85] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869.
- [86] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D. A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4351.
- [87] P. Düngen, R. Schlögl, S. Heumann, *Carbon* **2018**, *130*, 614.
- [88] K. Friedel Ortega, R. Arrigo, B. Frank, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6826.
- [89] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Energy Fuels* **1994**, *8*, 714.
- [90] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, G. A. Somorjai, *Carbon* **1988**, *26*, 507.
- [91] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, *Carbon* **1994**, *32*, 539.
- [92] P. van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy. An introduction to principles and practices*, Wiley, Hoboken, NJ, **2012**.
- [93] J. Lahaye, G. Nanse, P. Fioux, A. Bagreev, A. Broshnik, V. Strelko, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *147*, 153.
- [94] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon* **2007**, *45*, 785.
- [95] P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, *Carbon* **2002**, *40*, 1521.
- [96] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2007**.
- [97] S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, *Catal. Today* **2010**, *150*, 67.
- [98] A. Dandekar, R. Baker, M. A. Vannice, *Carbon* **1998**, *36*, 1821.
- [99] B. J. Meldrum, C. H. Rochester, *Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2997.
- [100] M. Starsinic, R. L. Taylor, P. L. Walker, P. C. Painter, *Carbon* **1983**, *21*, 69.
- [101] B. J. Meldrum, C. H. Rochester, *Faraday Trans.* **1990**, *86*, 861.
- [102] J. Zawadzki, *Carbon* **1981**, *19*, 19.
- [103] C. Ishizaki, I. Martí, *Carbon* **1981**, *19*, 409.
- [104] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P. C. Eklund, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15437.
- [105] B. K. Pradhan, N. K. Sandle, *Carbon* **1999**, *37*, 1323.
- [106] H. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145.
- [107] B. J. Meldrum, C. H. Rochester, *Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1881.
- [108] C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-Garcia, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir* **1995**, *11*, 4386.
- [109] M. L. Studebaker, R. W. Rinehart, *Rubber Chem. Technol.* **1972**, *45*, 106.
- [110] M. Domingo-García, F. J. López-Garzón, Pérez-Mendoza M., *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *222*, 233.
- [111] C. Moreno-Castilla, M. López-Ramón, F. Carrasco-Marin, *Carbon* **2000**, *38*, 1995.
- [112] a) D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu, T. J. Bandoz, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 438; b) T. J. Bandoz, J. Jagiello, C. Contescu, J. A. Schwarz, *Carbon* **1993**, *31*, 1193.

- 
- [113] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 742.
- [114] J. Ackermann, A. Krueger, *Carbon* **2020**, 163, 56.
- [115] a) C.-T. Hsieh, H. Teng, *Carbon* **2002**, 40, 667; b) A. Pigamo, M. Besson, B. Blanc, P. Gallezot, A. Blackburn, O. Kozynchenko, S. Tennison, E. Crezee, F. Kapteijn, *Carbon* **2002**, 40, 1267.
- [116] a) J. Jaramillo, P. M. Álvarez, V. Gómez-Serrano, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 5232; b) H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, C. A. Zaror, *Langmuir* **2002**, 18, 2111.
- [117] a) J. d. Jesús Díaz Velásquez, L. M. Carballo Suárez, J. L. Figueiredo, *Carbon* **2007**, 45, 212; b) H. Muckenhuber, H. Grothe, *Carbon* **2006**, 44, 546; c) W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler, *Carbon* **2009**, 47, 919.
- [118] S. Klink, E. Ventosa, W. Xia, F. La Mantia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **2012**, 15, 10.
- [119] A. M. Silva, B. F. Machado, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Carbon* **2009**, 47, 1670.
- [120] S. Schweizer, J. Landwehr, B. J. M. Etzold, R. H. Meißner, M. Amkreutz, P. Schiffels, J.-R. Hill, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 2716.
- [121] a) M. L. Toebes, J. M. van Heeswijk, J. H. Bitter, A. van Jos Dillen, K. P. de Jong, *Carbon* **2004**, 42, 307; b) B. K. Price, J. R. Lomeda, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3917; c) V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, 46, 833.
- [122] L. A. Langley, D. H. Fairbrother, *Carbon* **2007**, 45, 47.
- [123] H. F. Gorgulho, J. P. Mesquita, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Carbon* **2008**, 46, 1544.
- [124] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 890.
- [125] A. Hirsch, O. Vostrowsky in *Topics in current chemistry* (Ed.: A. D. Schlüter), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 193–237.
- [126] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 354, 23.
- [127] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 544.
- [128] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3924.
- [129] V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4594.
- [130] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, 17, 1367.
- [131] W.-W. Zheng, Y.-H. Hsieh, Y.-C. Chiu, S.-J. Cai, C.-L. Cheng, C. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8432.
- [132] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4002.
- [133] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6536.
- [134] P. Boul, J. Liu, E. Mickelson, C. Huffman, L. Ericson, I. Chiang, K. Smith, D. Colbert, R. Hauge, J. Margrave et al., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 367.
- [135] A. T. Masheter, L. Xiao, G. G. Wildgoose, A. Crossley, J. H. Jones, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3515.
- [136] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, 282, 95.
- [137] a) S. C. Hens, G. Cunningham, T. Tyler, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, O. Shenderova, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, 17, 1858; b) S. Ida, T. Tsubota, M. Nagata, Y. Matsumoto, M. Uehara, J. Hojo, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **2003**, 54, 764; c) A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2322.
- [138] N. G. Gaylord, *J. Chem. Educ.* **1957**, 34, 367.

- [139] a) D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.* **1963**, 36, 729; b) U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* **1996**, 34, 999; c) J. Alves, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueiredo, *Colloids Surf., A* **2001**, 189, 75; d) P. C. Ma, J.-K. Kim, B. Z. Tang, *Carbon* **2006**, 44, 3232; e) X. Ji, Y. Chen, X. Wang, W. Liu, *Kinet. Catal.* **2011**, 52, 555; f) N. Zheng, J. He, D. Zhao, Y. Huang, J. Gao, Y.-W. Mai, *Mater. Des.* **2016**, 109, 171.
- [140] S. Thomas, J. Abraham, A. M. Parambil, A. Krishnan, H. J. Maria, B. Ilschner, J. K. Lees, A. K. Dhingra, R. L. McCullough, *Composite Materials*, Wiley VCH, Weinheim, **2016**.
- [141] J. D. Moskowitz, J. S. Wiggins, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 125, 76.
- [142] W. Hesse, J. Lang in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [143] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [144] R. G. Bryant in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [145] H. E. Hoydonckx, W. M. van Rhijn, W. van Rhijn, D. E. de Vos, P. A. Jacobs in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [146] N. Ohta, Y. Nishi, T. Morishita, T. Tojo, M. Inagaki, *Carbon* **2008**, 46, 1350.
- [147] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaya, T. A. Centeno, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 33, 115.
- [148] H. Hatori, H. Takagi, Y. Yamada, *Carbon* **2004**, 42, 1169.
- [149] T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto, M. Inagaki, *Carbon* **2001**, 39, 257.
- [150] Y. D. Chen, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3146.
- [151] S. Tanaka, Y. Katayama, M. P. Tate, H. W. Hillhouse, Y. Miyake, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3639.
- [152] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5785.
- [153] T. A. Centeno, A. B. Fuertes, *J. Membr. Sci.* **1999**, 160, 201.
- [154] D. D. Edie, *Carbon* **1998**, 36, 345.
- [155] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, *J. Mater. Sci.* **2014**, 49, 463.
- [156] M. Inagaki, Y. Yang, F. Kang, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2547.
- [157] S. Y. Gu, J. Ren, G. J. Vancso, *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 2559.
- [158] N. T. Xuyen, E. J. Ra, H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. H. An, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 11350.
- [159] C. Kim, K. S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y. J. Kim, Y. A. Kim, M. Endo, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2393.
- [160] a) C. Kim, Y.-O. Choi, W.-J. Lee, K.-S. Yang, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 883; b) G. S. Chung, S. M. Jo, B. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 165.
- [161] C. Kim, S.-H. Park, W.-J. Lee, K.-S. Yang, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 877.
- [162] M.-X. Wang, Z.-H. Huang, F. Kang, K. Liang, *Mater. Lett.* **2011**, 65, 1875.
- [163] Y. Bai, Z.-H. Huang, F. Kang, *Carbon* **2014**, 66, 705.
- [164] M. Teng, J. Qiao, F. Li, P. K. Bera, *Carbon* **2012**, 50, 2877.
- [165] S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 101.
- [166] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud, F. Béguin, J.-P. Pirard, *Carbon* **2005**, 43, 2481.
- [167] a) T. F. Baumann, M. A. Worsley, T. Y.-J. Han, J. H. Satcher, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 3513; b) H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, *Carbon* **1997**, 35, 791; c) C. Robertson, R. Mokaya, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 179, 151; d) T. Horikawa, J. Hayashi, K. Muroyama, *Carbon* **2004**, 42, 1625; e) M. Mirzaei, P. J. Hall,



- Electrochim. Acta* **2009**, 54, 7444; f) D. Wu, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 915.
- [168] J. Feng, J. Feng, Y. Jiang, C. Zhang, *Mater. Lett.* **2011**, 65, 3454.
- [169] D. Long, F. Lu, R. Zhang, W. Qiao, L. Zhan, X. Liang, L. Ling, *Chem. Commun.* **2008**, 2647.
- [170] J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G. Q. M. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 123, 6069.
- [171] Y. Ouyang, H. Shi, R. Fu, D. Wu, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1430.
- [172] V. K. Tiwari, Z. Chen, F. Gao, Z. Gu, X. Sun, Z. Ye, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 12131.
- [173] J. Liu, T. Yang, D.-W. Wang, G. Q. Lu, D. Zhao, S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1698.
- [174] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- [175] a) X. Wang, J. Zhou, W. Xing, B. Liu, J. Zhang, H. Lin, H. Cui, S. Zhuo, *J. Energy Chem.* **2017**, 26, 1007; b) J. Choma, W. Fahrenholz, D. Jamioła, J. Ludwinowicz, M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 185, 197; c) J. Choma, D. Jamioła, K. Augustynek, M. Marszewski, M. Gao, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12636.
- [176] C. Moreno-Castilla, H. García-Rosero, F. Carrasco-Marín, *Colloids Surf., A* **2017**, 520, 488.
- [177] a) J.-C. Song, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 431, 132; b) J. Zhao, W. Niu, L. Zhang, H. Cai, M. Han, Y. Yuan, S. Majeed, S. Anjum, G. Xu, *Macromolecules* **2012**, 46, 140.
- [178] H. Tian, J. Liu, K. O'Donnell, T. Liu, X. Liu, Z. Yan, S. Liu, M. Jaroniec, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 476, 55.
- [179] a) M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2013**, 56, 155; b) G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, A.-H. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 853; c) N. Tonanont, A. Siyasukh, Y. Wareenin, T. Charinpanitkul, W. Tanthapanichakoon, H. Nishihara, S. R. Mukai, H. Tamon, *Carbon* **2005**, 43, 2808.
- [180] K. Gadkaree, M. Jaroniec, *Carbon* **2000**, 38, 983.
- [181] S. R. Tennison, *Appl. Catal., A* **1998**, 173, 289.
- [182] S. Alvarez, J. Esquena, C. Solans, A. B. Fuertes, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 897.
- [183] Y.-S. Kim, X.-F. Guo, G.-J. Kim, *Catal. Today* **2010**, 150, 91.
- [184] J. Singh, H. Bhunia, S. Basu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, 89, 140.
- [185] A. Taguchi, J.-H. Smått, M. Lindén, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1209.
- [186] C. Moreno-Castilla, A. Pérez-Cadenas, *Materials* **2010**, 3, 1203.
- [187] T. Valdés-Solís, G. Marbán, A. Fuertes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 43, 113.
- [188] S. Chandrasekaran, B. Yao, T. Liu, W. Xiao, Y. Song, F. Qian, C. Zhu, E. B. Duoss, C. M. Spadaccini, Y. Li et al., *Mater. Horiz.* **2018**, 5, 1166.
- [189] H. Steldinger, A. Esposito, K. Brunnengräber, J. Gläsel, B. J. M. Etzold, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1901340.
- [190] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, **2006**.
- [191] N. P. Wickramaratne, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 112.
- [192] H. Teng, S.-C. Wang, *Carbon* **2000**, 38, 817.
- [193] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 478.
- [194] a) S. Han, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **1999**, 1955; b) S. Han, T. Hyeon, *Carbon* **1999**, 37, 1645.
- [195] S. Han, K. T. Lee, S. M. Oh, T. Hyeon, *Carbon* **2003**, 41, 1049.
- [196] J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1390.
- [197] Z. Li, M. Jaroniec, *Carbon* **2001**, 39, 2080.
- [198] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5146.

- 
- [199] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 609.
- [200] S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2448.
- [201] a) Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4413; b) Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **2000**, 23, 2365.
- [202] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743.
- [203] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177.
- [204] J.-S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1156.
- [205] a) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169; b) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10712.
- [206] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C.-H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 359.
- [207] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein et al., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4447.
- [208] T.-Y. Ma, L. Liu, Z.-Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3977.
- [209] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 2125.
- [210] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7053.
- [211] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5316.
- [212] W. Libbrecht, F. Deruyck, H. Poelman, A. Verberckmoes, J. Thybaut, J. de Clercq, P. van der Voort, *Chem. Eng. J.* **2015**, 259, 126.
- [213] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13508.
- [214] C. Liu, L. Li, H. Song, X. Chen, *Chem. Commun.* **2007**, 412, 757.
- [215] Y. Huang, H. Cai, T. Yu, F. Zhang, F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Wan, X. Sun, B. Tu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 1107.
- [216] Y. Deng, C. Liu, D. Gu, T. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 91.
- [217] Y. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1690.
- [218] H.-P. Boehm, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 278, 58.
- [219] R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. A* **1951**, 209, 196.
- [220] E. A. Belenkov, *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 928.
- [221] A. Oberlin, *Carbon* **1984**, 22, 521.
- [222] J. J. Kipling, J. N. Sherwood, P. V. Shooter, N. R. Thompson, *Carbon* **1964**, 1, 315.
- [223] J. W. Johnson, J. R. Marjoram, P. G. Rose, *Nature* **1969**, 221, 357.
- [224] a) M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, H. Okada, T. Kouzaki, K. Watanabe, T. Hoshi, S. Yoshimura, *Carbon* **1992**, 30, 255; b) M. Inagaki, L.-J. Meng, T. Ibuki, M. Sakai, Y. Hishiyama, *Carbon* **1991**, 29, 1239; c) M. Murakami, A. Tatami, M. Tachibana, *Carbon* **2019**, 145, 23.
- [225] a) W. Weisweiler, N. Subramanian, B. Terwiesch, *Carbon* **1971**, 9, 755; b) A. Ōya, S. Ōtani, *Carbon* **1979**, 17, 131.
- [226] A. Ōya, H. Marsh, *J. Mater. Sci.* **1982**, 17, 309.
- [227] J. Hoekstra, M. Versluijs-Helder, E. J. Vlietstra, J. W. Geus, L. W. Jenneskens, *ChemSusChem* **2015**, 8, 985.
- [228] R. Anton, *Carbon* **2008**, 46, 656.
- [229] A. Ōya, M. Mochizuki, S. Ōtani, I. Tomizuka, *Carbon* **1979**, 17, 71.
- [230] F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, *Langmuir* **2000**, 16, 4367.
- [231] A.-H. Lu, W.-C. Li, E.-L. Salabas, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2086.

- 
- [232] J. Hoekstra, A. M. Beale, F. Soulimani, M. Versluijs-Helder, J. W. Geus, L. W. Jenneskens, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10653.
- [233] a) W. Gao, Y. Wan, Y. Dou, D. Zhao, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 115; b) M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2006**, *44*, 468.
- [234] N. P. Wickramaratne, V. S. Perera, B.-W. Park, M. Gao, G. W. McGimpsey, S. D. Huang, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2803.
- [235] a) H.-H. Zhou, Q.-L. Peng, Z.-H. Huang, Q. Yu, J.-H. Chen, Y.-F. Kuang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2011**, *21*, 581; b) S.-S. Tzeng, *Carbon* **2006**, *44*, 1986.
- [236] Y. Bin, K. Oishi, A. Koganemaru, D. Zhu, M. Matsuo, *Carbon* **2005**, *43*, 1617.
- [237] N. Xiao, Y. Zhou, Z. Ling, Z. Zhao, J. Qiu, *Carbon* **2013**, *60*, 514.
- [238] a) H. Marsh, D. Crawford, D. W. Taylor, *Carbon* **1983**, *21*, 81; b) S. Inagaki, T. Nakao, T. Miki, N. Kuroda, Y. Kubota, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 123.
- [239] F. Cesano, M. M. Rahman, F. Bardelli, A. Damin, D. Scarano, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2536.
- [240] S.-H. Chai, J. Y. Howe, X. Wang, M. Kidder, V. Schwartz, M. L. Golden, S. H. Overbury, S. Dai, D.-e. Jiang, *Carbon* **2012**, *50*, 1574.
- [241] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, M. Monthieux, *Carbon* **2014**, *80*, 629.
- [242] A. V. Alaferdov, R. Savu, M. A. Canesqui, Y. V. Kopelevich, R. R. da Silva, N. N. Rozhkova, D. A. Pavlov, Y. Usov, G. M. de Trindade, S. A. Moshkalev, *Carbon* **2018**, *129*, 826.
- [243] C. L. Burket, R. Rajagopalan, H. C. Foley, *Carbon* **2008**, *46*, 501.
- [244] M. Heid, S. Knoche, N. Gora, D. Ohlig, A. Drochner, B. J. M. Etzold, H. Vogel, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2390.
- [245] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 319.
- [246] J. M. Bakker, L. Mac Aleese, G. von Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11180.
- [247] C. E. Harland, *Ion Exchange. Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [248] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 160.
- [249] F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, *Langmuir* **2000**, *16*, 4367.
- [250] a) S. Osswald, J. Chmiola, Y. Gogotsi, *Carbon* **2012**, *50*, 4880; b) S. A. Solin, N. Caswell, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10*, 129.
- [251] A. C. Ferrari, J. Robertson, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2004**, *362*, 2477.
- [252] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 199.
- [253] H. Fujimoto, *Carbon* **2003**, *41*, 1585.
- [254] J. B. Aladekomo, R. H. Bragg, *Carbon* **1990**, *28*, 897.
- [255] D. G. E. Kerfoot in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**, pp. 37–101.
- [256] J. D. Donaldson, D. Beyersmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, **2000**.
- [257] S. Prosch, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2021**.
- [258] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4110.
- [259] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
-

---

[260] G. W. Howe, M. Bielecki, R. Kluger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20621.

## 9. Anhang

### 9.1. Material und Methoden

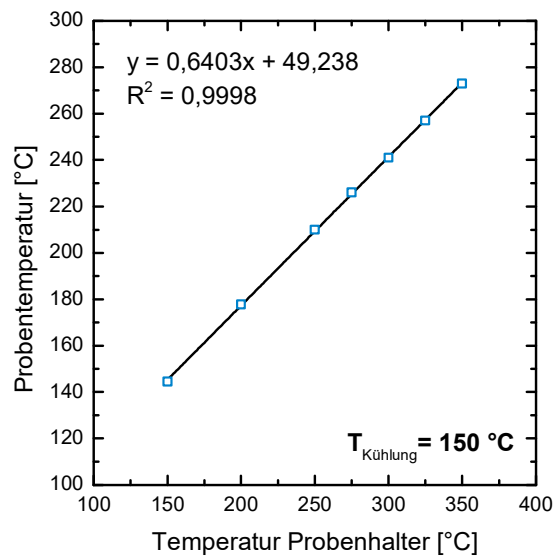


Abbildung 99: Temperaturkalibrierung der DRIFTS Messzelle.

### 9.2. Synthese von mesoporösen, graphitischen Kohlenstoffen auf Polymerbasis für die oxidative Dehydrierung von Ethanol

#### 9.2.1. 1,3,5-Trihydroxybenzol basierte Polymersysteme als Kohlenstoffpräkursor

Tabelle 9: Massenbezogene Elementzusammensetzung von Phloroglucinol und Formaldehyd sowie Ergebnisse der Elementaranalyse von Pluronic F127 und des Präkursorpolymer. Formaldehyd wird im Rahmen der Kondensationsreaktion mit Phloroglucinol als einzelnes C-Atom betrachtet, da Wasser als Koppelprodukt anfällt (unter der Annahme der Entstehung eines rein methylenverbrückten Polymers.)

Probe	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	O [Gew.-%]
Phloroglucinol	57,2	4,8	38,1
Formaldehyd	100,0	–	–
Pluronic F127	56,1	9,4	34,6
Präkursorpolymer	58,1	7,1	34,9

Der Massenanteil Kohlenstoff ( $x_C$ ) im Präkursorpolymer (Prä) ist eine Funktion des Massenanteils der Konstituenten Phloroglucin ( $x_P$ ), Formaldehyd ( $x_F$ ) und Pluronic F127 ( $x_{F127}$ ). Die Massenanteile von C, H und O können Tabelle 9 entnommen werden.

$$x_C(\text{Prä}) = f(x(P), x(F), x(F127)) \quad (9)$$

$$x_C(\text{Prä}) = \frac{x_{C,P} \cdot x_P + x_{C,F} \cdot x_F + x_{C,F127} \cdot x_{F127}}{(x_{C,P} \cdot x_P + x_{C,F} \cdot x_F + x_{C,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{H,P} \cdot x_P + x_{H,F} \cdot x_F + x_{H,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{O,P} \cdot x_P + x_{O,F} \cdot x_F + x_{O,F127} \cdot x_{F127})} \quad (10)$$

$$x_H(\text{Prä}) = \frac{x_{H,P} \cdot x_P + x_{H,F} \cdot x_F + x_{H,F127} \cdot x_{F127}}{(x_{C,P} \cdot x_P + x_{C,F} \cdot x_F + x_{C,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{H,P} \cdot x_P + x_{H,F} \cdot x_F + x_{H,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{O,P} \cdot x_P + x_{O,F} \cdot x_F + x_{O,F127} \cdot x_{F127})} \quad (11)$$



$x_0(\text{Prä})$

$$= \frac{x_{O,P} \cdot x_P + x_{O,F} \cdot x_F + x_{O,F127} \cdot x_{F127}}{(x_{C,P} \cdot x_P + x_{C,F} \cdot x_F + x_{C,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{H,P} \cdot x_P + x_{H,F} \cdot x_F + x_{H,F127} \cdot x_{F127}) + (x_{O,P} \cdot x_P + x_{O,F} \cdot x_F + x_{O,F127} \cdot x_{F127})} \quad (12)$$

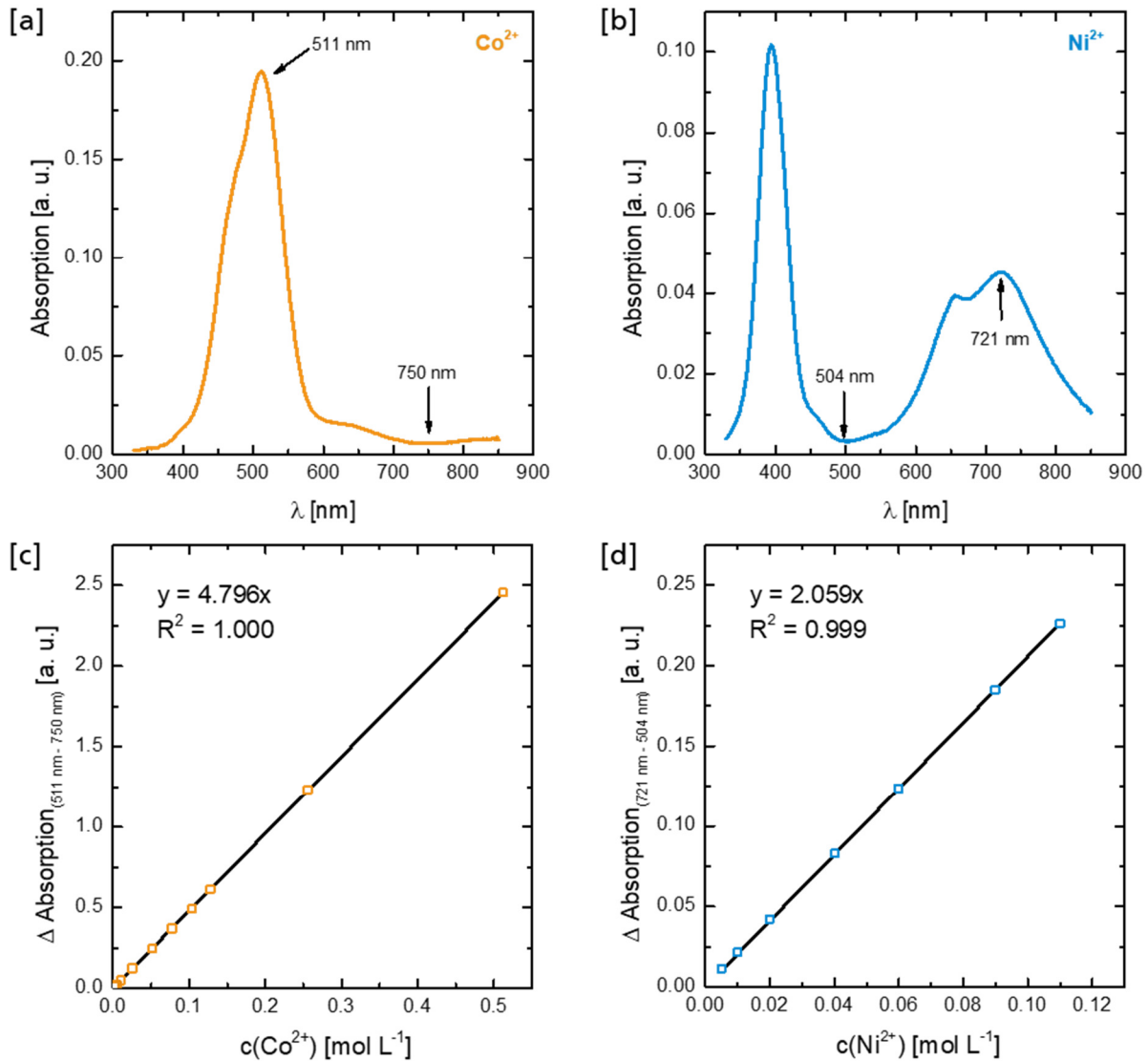


Abbildung 100: [a] Absorptionsspektrum von  $\text{Co}^{2+}$  in Wasser. [b] Absorptionsspektrum von  $\text{Ni}^{2+}$  in Wasser. [c] Kalibriergerade von  $\text{Co}^{2+}$  in wässriger Lösung. [d] Kalibriergerade von  $\text{Ni}^{2+}$  in wässriger Lösung.

$$\theta = \frac{K_{M^{2+}} \cdot c(M^{2+})_{GGW}}{1 + K_{M^{2+}} \cdot c(M^{2+})_{GGW}}$$

Formel 13: Langmuir Isotherme mit Bedeckungsgrad  $\theta$ , Langmuir-Sorptionskonstante  $K_{M^{2+}}$  und Gleichgewichtskonzentration des Metallkations in Lösung  $c(M^{2+})_{GGW}$ .

## 9.2.2. Textur der polymerabgeleiteten Kohlenstoffe

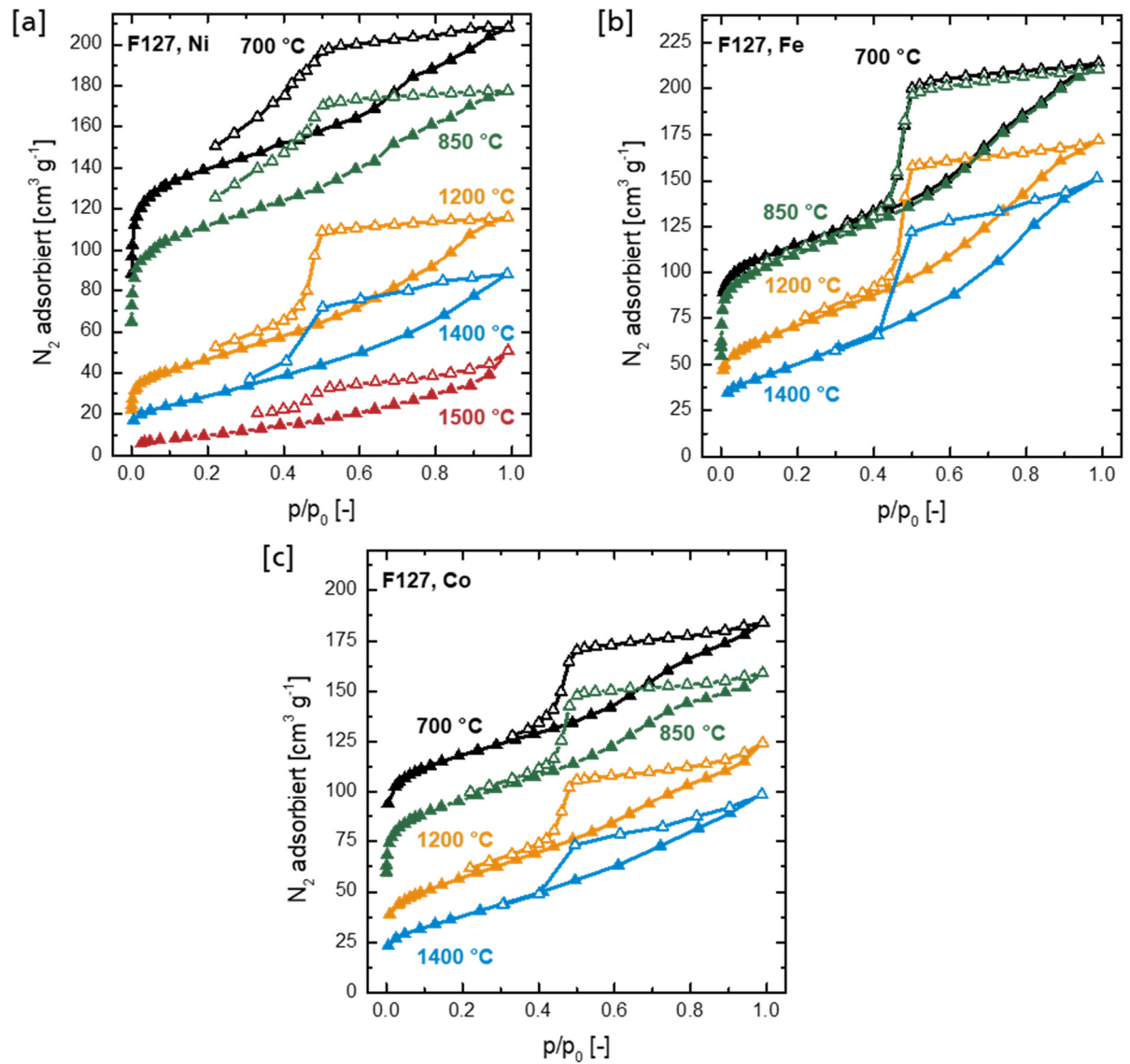


Abbildung 101:  $N_2$ -Sorptionisothermen der [a] Ni, [b] Fe und [c] Co bei verschiedenen Temperaturen pyrolysierten Kohlenstoffe.

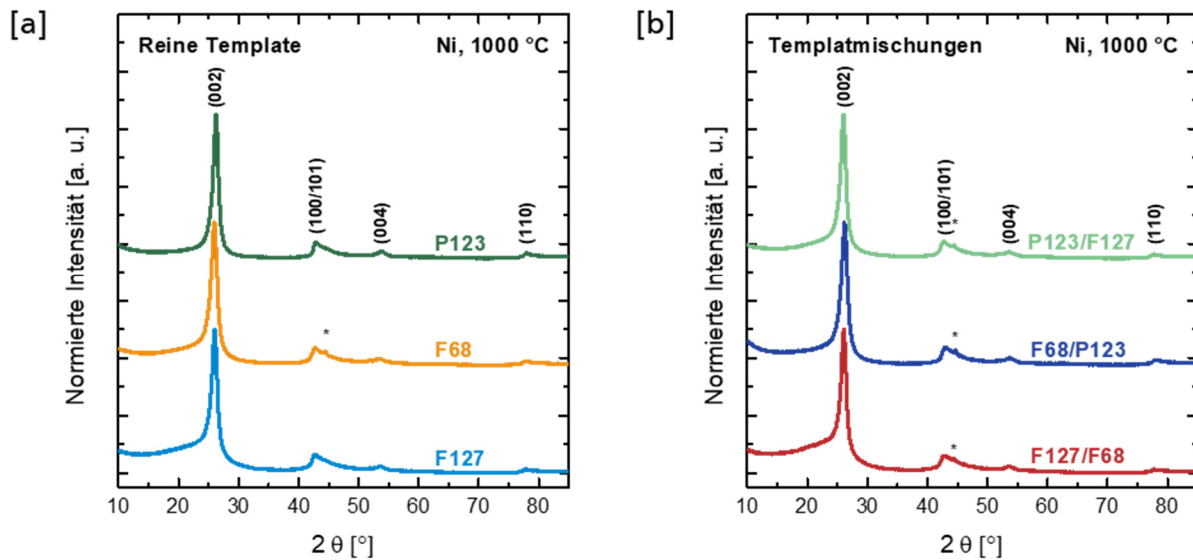


Abbildung 102: Röntgendiffraktogramme der Kohlenstoffe der [a] Templatvariation, und [b] Templatmischungen (mit Ni als Graphitisierungskatalysator bei 1000 °C pyrolysiert). \* Kennzeichnet den (111)-Reflex von Ni<sup>0</sup> Rückständen.

### 9.2.3. Einfluss der katalytischen Graphitisierung auf die Kristallinität polymer-abgeleiteter Kohlenstoffe

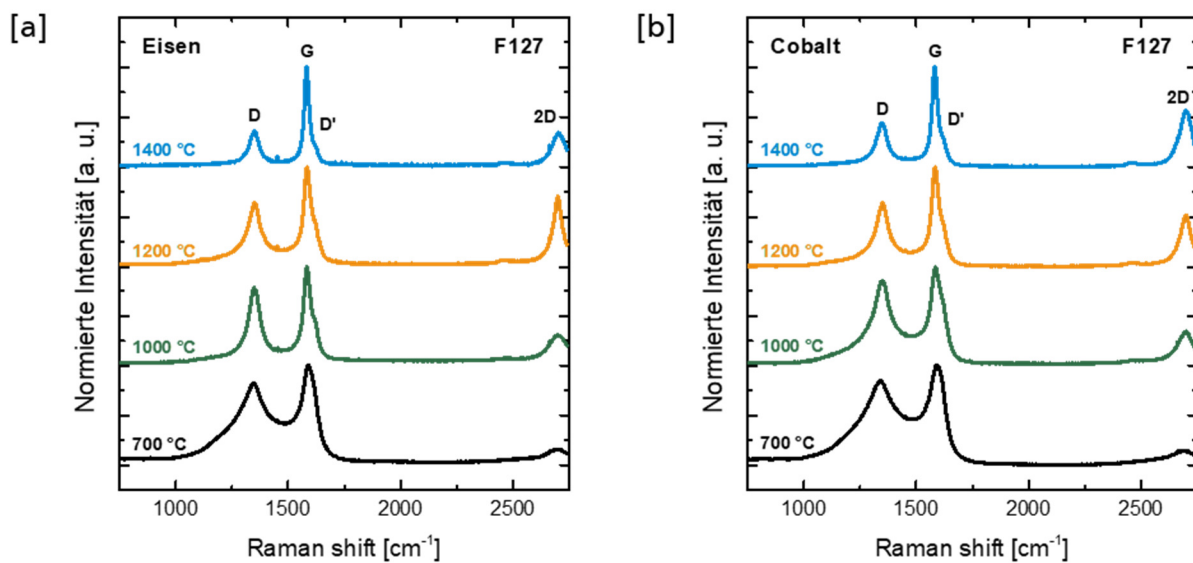


Abbildung 103: Repräsentative Ramanspektren der von [a] Eisen bzw. [b] Cobalt bei verschiedenen Temperaturen graphitisierten Kohlenstoffe.

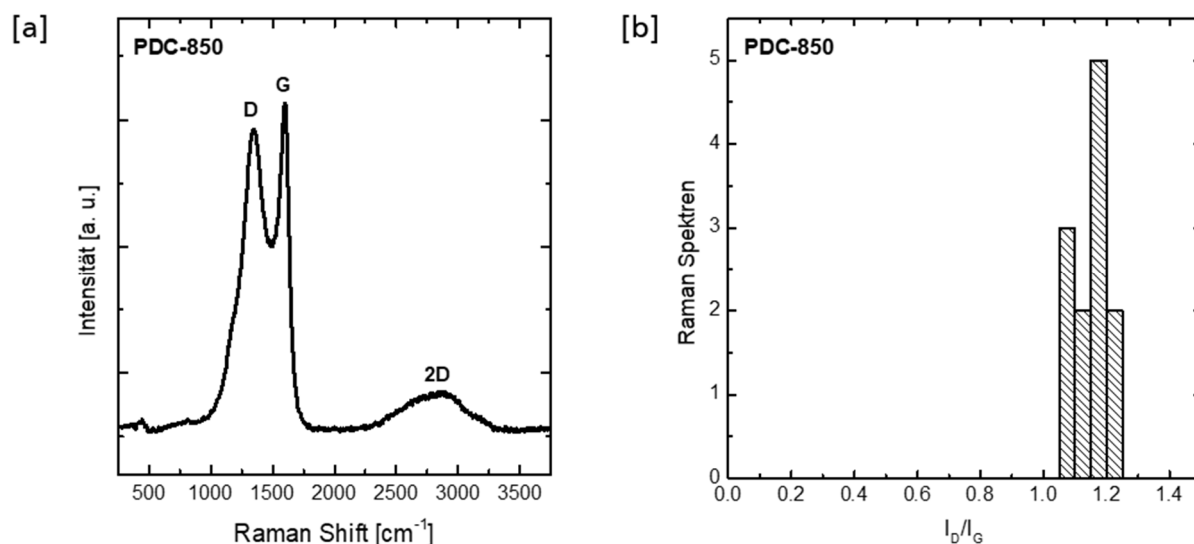


Abbildung 104: [a] Repräsentatives Ramanspektrum des vom Präkursorpolymer abgeleiteten, bei 850 °C pyrolysierten Kohlenstoff. [b] Histogramm des  $I_D/I_G$ -Verhältnisses von PDC-850.

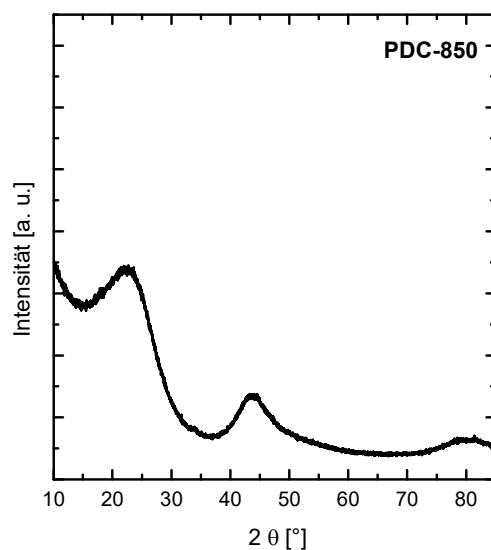


Abbildung 105: Röntgenpulverdiffraktogramm des vom Präkursorpolymer abgeleiteten, bei 850 °C pyrolysierten Kohlenstoffes.

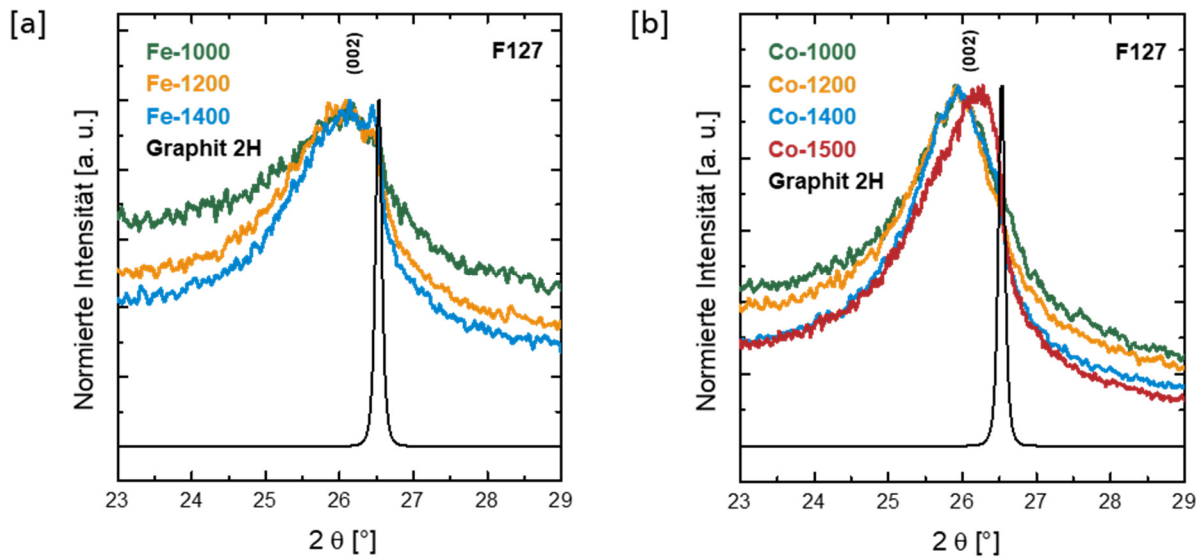


Abbildung 106: Detailansicht der (002)-Reflektion in den Röntgendiffraktogrammen von mit [a] Eisen bzw. [b] Cobalt graphitisierten Kohlenstoffen im Vergleich mit einer Graphit-2H Referenz.

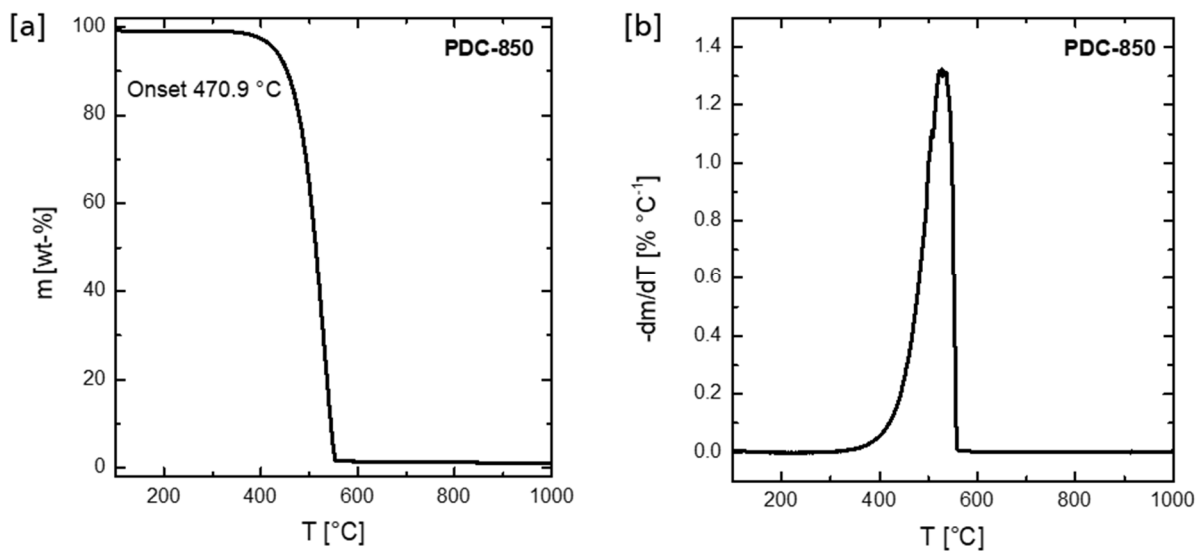


Abbildung 107: Temperaturprogrammierte Oxidation von PDC-850 [a] Massenverlustkurve, [b] erste Ableitung der Massenverlustkurve.



## 9.2.4. Einfluss der Materialeigenschaften in der katalytischen oxidativen Dehydrierung von Ethanol

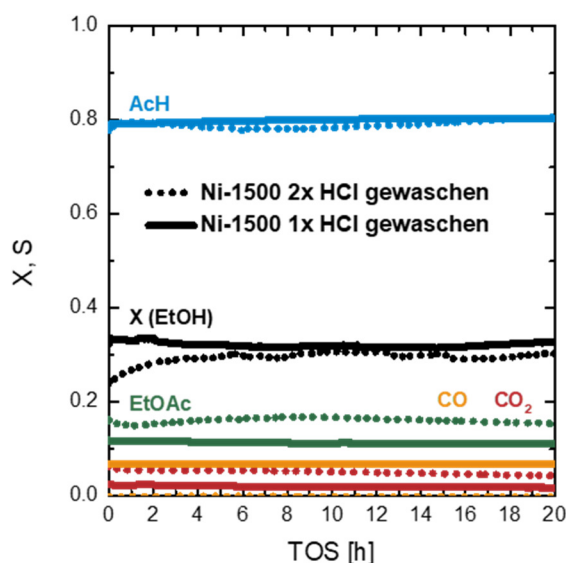


Abbildung 108: Vergleich der katalytischen Performance zweier bei 1500 °C in Anwesenheit von Ni pyrolysierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffen. Einer der Katalysatoren wurde einmal nach der Pyrolyse mit HCl gewaschen, der zweite wurde sowohl nach der Pyrolyse als auch nach der Voroxidation mit HCl gewaschen. Es wurden jeweils 90 mg Katalysator bei 330 °C mit 4,3 vol-% EtOH, 10 vol-% O<sub>2</sub> bei 20 ml min<sup>-1</sup> (STP) Gesamtvolumenstrom (Inertgas He) durchströmt.

## 9.3. Untersuchung von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen mittels *in situ* DRIFT-Spektroskopie

### 9.3.1. Einbringen von Oberflächenoxiden auf Kohlenstoff mittels HNO<sub>3</sub>-Oxidation

Tabelle 10: Elementaranalyse der mit HNO<sub>3</sub> oxidierten Kohlenstoffe

Probe	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	O <sup>‡</sup> [Gew.-%]
PDC-850	96,5	0,8	0,0	2,6
60 °C AP*	83,1	1,2	0,7	15,0
90 °C AP*	78,0	1,5	0,6	20,0
135 °C HT#	80,4	1,5	0,8	17,3
150 °C HT#	79,2	1,6	0,6	18,6
165 °C HT#	72,4	1,8	0,9	25,0
180 °C HT#	66,1	1,8	1,1	31,0
195 °C HT#	64,8	2,0	1,3	31,9

\*AP: Atmosphärischer Druck, 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub>, 2 h. #HT: Hydrothermale Bedingungen 1,5 M HNO<sub>3</sub>, 1 h. ‡Der Sauerstoffgehalt wird angenommen als Restmasse, die nicht C, H oder N zugeordnet wurde.

### 9.3.2. Charakterisierungsergebnisse der organisch-chemischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Tabelle 11: Elementaranalyse der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe.

Probe	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	O <sup>†</sup> [Gew.-%]
O-PDC*	66,1	1,8	1,1	31,0
O-PDC-LiAlH <sub>4</sub>	74,3	3,8	1,4	20,6
O-PDC-EG	61,3	2,8	1,0	34,9
-EG-LiAlH <sub>4</sub>	68,1	3,6	1,2	27,2
-LiAlH <sub>4</sub> -COOH	60,4	3,3	0,8	35,5
-LiAlH <sub>4</sub> -BzCl	63,7	3,1	0,8	32,4
-LiAlH <sub>4</sub> -Me	77,7	3,6	0,9	17,9

\*Erhalten durch Oxidation unter hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C mit 1.5 M HNO<sub>3</sub> für 1 h. † Der Sauerstoffgehalt wird angenommen als Restmasse, die nicht C, H oder N zugeordnet wurde.

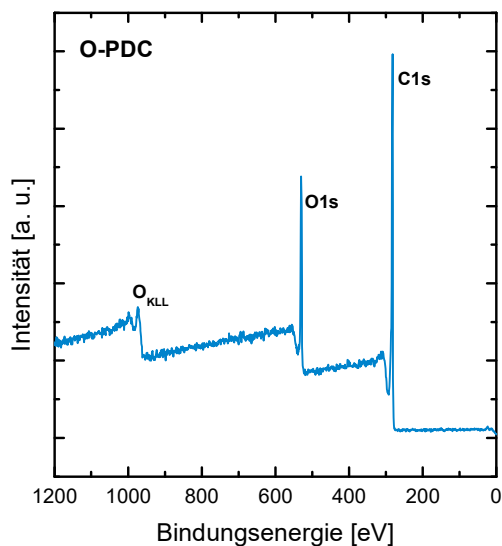


Abbildung 109: XPS Übersichtsspektrum des oxidierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffes.

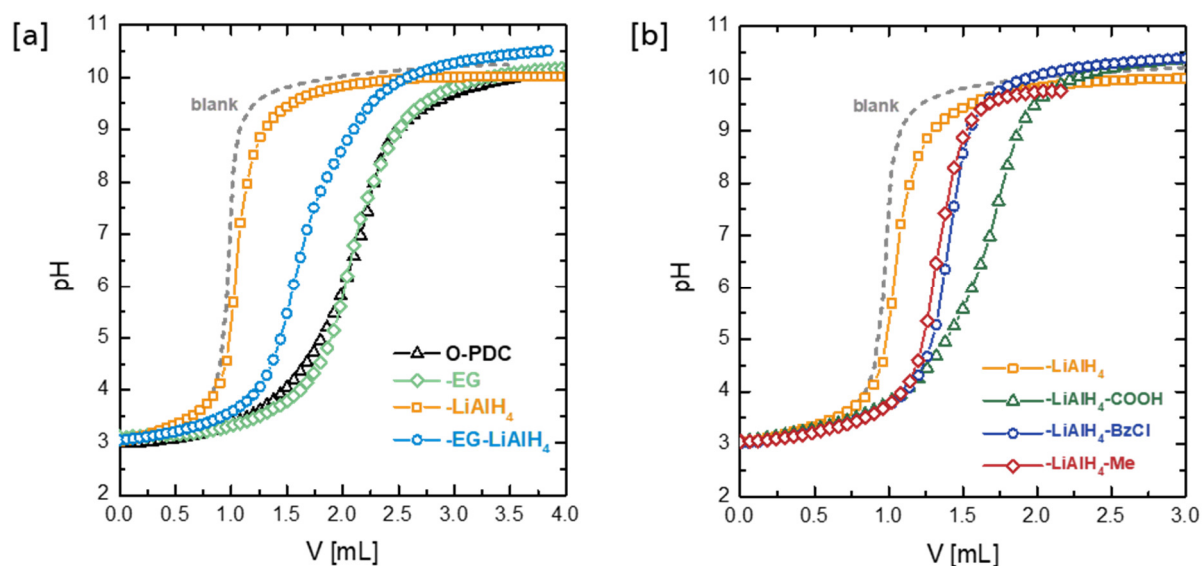


Abbildung 110: Potentiometrische Titration der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe. [a] Titrationskurven von O-PDC, O-PDC-EG, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> sowie O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>. [b] Titrationskurven von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me.

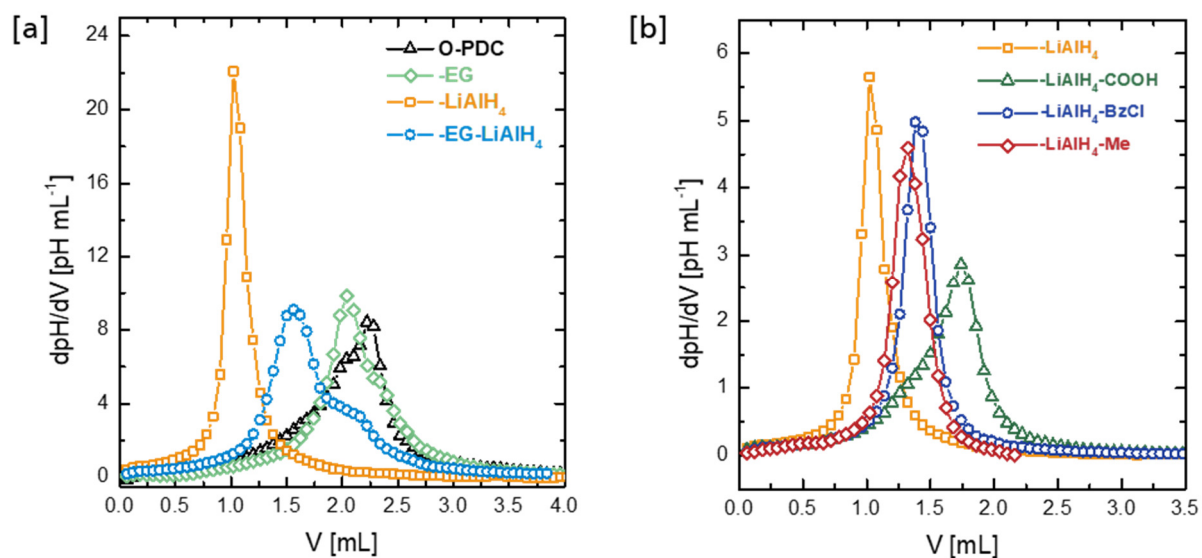


Abbildung 111: Ableitung der potentiometrischen Titrationskurven der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe. [a] Ableitung der Titrationskurven von O-PDC, O-PDC-EG, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> sowie O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>. [b] Ableitung der Titrationskurven von O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl und O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me.

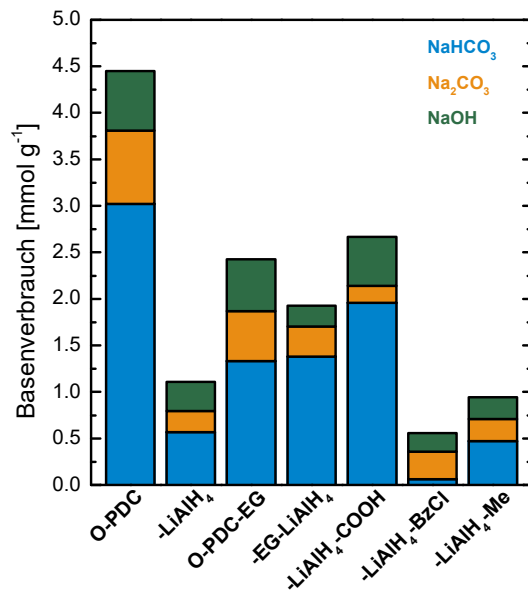


Abbildung 112: Boehm-Titration der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe.

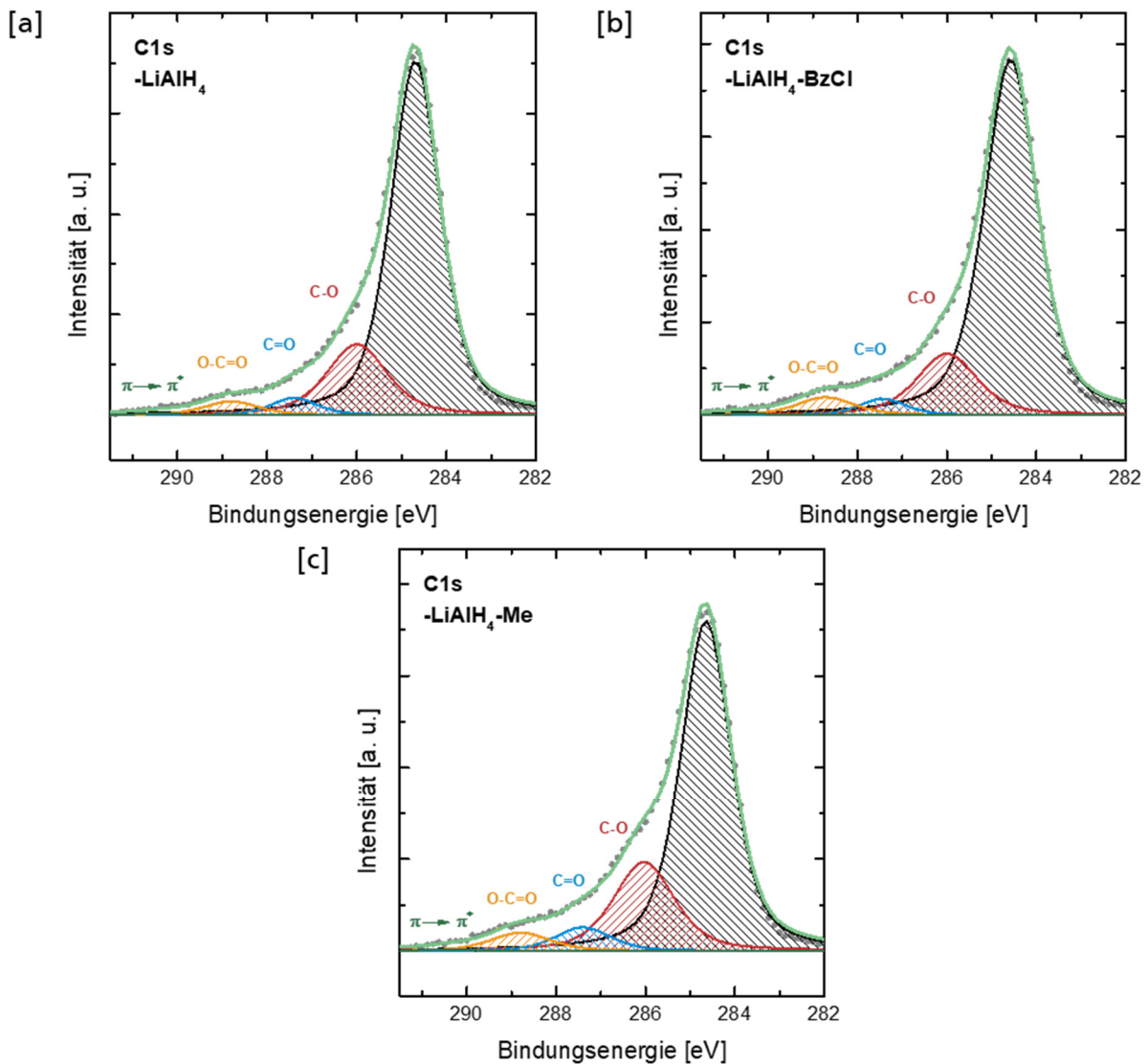


Abbildung 113: XP C1s Spektren von [a] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, [b] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl und [c] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me inklusive mathematischer Kurvenanpassung.

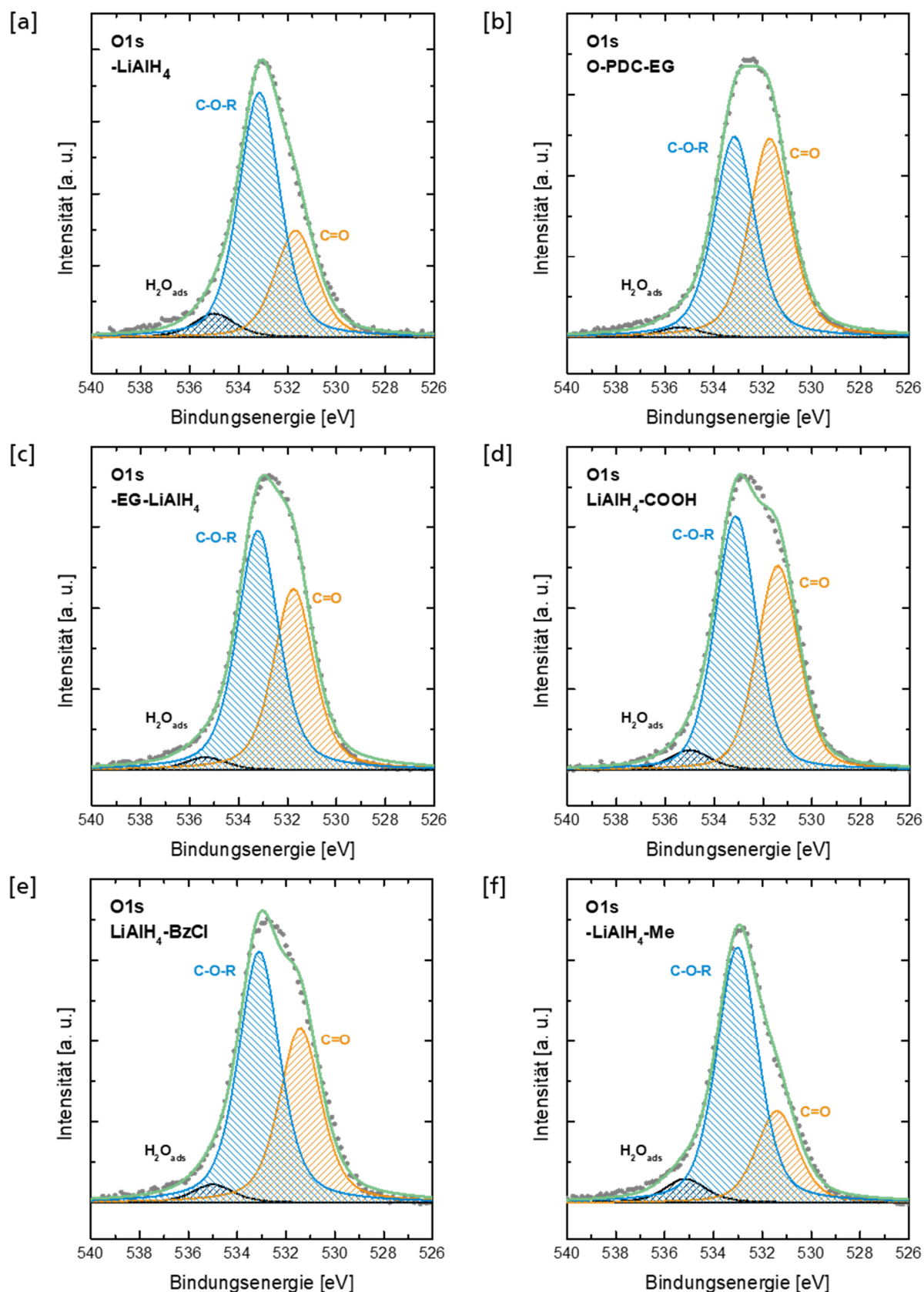


Abbildung 114: XP O1s Spektren der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe [a] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>, [b] O-PDC-EG, [c] O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>, [d] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-COOH, [e] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-BzCl und [f] O-PDC-LiAlH<sub>4</sub>-Me inklusive mathematischer Kurvenanpassung.



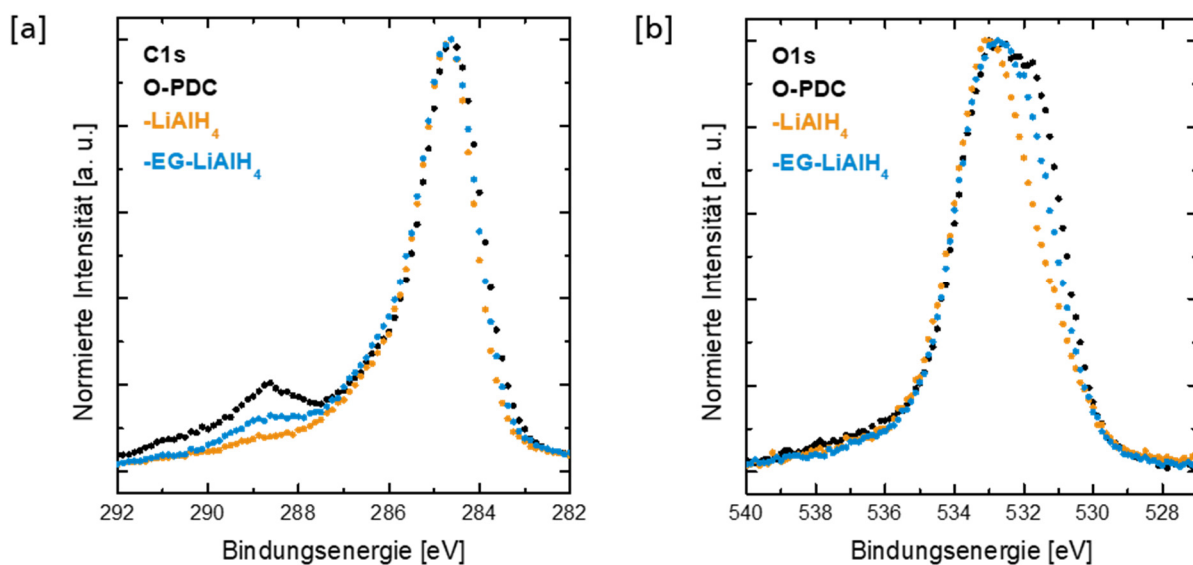


Abbildung 115: [a] Vergleich der normierten XP C1s Spektren von O-PDC, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>. [b] Vergleich der normierten XP O1s Spektren von O-PDC, O-PDC-LiAlH<sub>4</sub> und O-PDC-EG-LiAlH<sub>4</sub>.

Tabelle 12: Oberflächenkonzentration von Kohlenstoffspezies der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe, abgeleitet aus der Kurvenanpassung von XP C1s Spektren.

Probe	C [at-%]	C-C [at-%]	C-O* [at-%]	C=O# [at-%]	O-C=O‡ [at-%]
O-PDC	82,1	57,1	11,5	4,2	9,3
O-PDC-LiAlH <sub>4</sub>	90,2	67,6	16,6	3,1	2,9
O-PDC-EG	81,9	60,3	12,3	2,6	6,7
-EG-LiAlH <sub>4</sub>	84,8	62,1	13,6	3,6	5,5
-LiAlH <sub>4</sub> -COOH	85,2	59,5	15,3	3,7	6,8
-LiAlH <sub>4</sub> -BzCl	88,2	68,2	13,5	2,8	3,7
-LiAlH <sub>4</sub> -Me	86,9	59,2	19,1	4,7	4,0

\*Entspricht Alkoholen, Ether, Kohlenstoff gebunden an Brückensauerstoff von Lactonen.

#Carbonyl-Kohlenstoffspezies, wie in Aldehyden, Ketonen und Chinonen. ‡Entspricht Kohlenstoff in Carbonsäurederivaten wie Carboxylgruppen, Lactonen und Anhydriden.

Tabelle 13: Oberflächenkonzentration von Sauerstoffspezies der organisch-chemisch manipulierten Kohlenstoffe, abgeleitet aus der Kurvenanpassung von XP O1s Spektren.

Probe	O [at-%]	C=O* [at-%]	C-O-# [at-%]	H <sub>2</sub> O† [at-%]
O-PDC	16,9	8,2	7,9	0,8
O-PDC-LiAlH <sub>4</sub>	9,8	2,8	6,4	0,7
O-PDC-EG	18,4	8,9	9,0	0,5
-EG-LiAlH <sub>4</sub>	15,2	6,3	8,5	0,5
-LiAlH <sub>4</sub> -COOH	14,8	6,3	7,9	0,7
-LiAlH <sub>4</sub> -BzCl	11,8	4,6	6,7	0,5
-LiAlH <sub>4</sub> -Me	13,1	3,2	9,0	0,9

\*Entspricht Carbonyl-Sauerstoffspezies in Aldehyden, Ketonen, Chinonen, sowie in Carboxylgruppen, Lactonen und Anhydriden. #In Einfachbindungen gebundene Sauerstoffspezies in Alkoholen, Ethern, Anhydriden und Lactonen. †Sauerstoff in physikalisch adsorbierten Wasser auf der Kohlenstoffoberfläche.

### 9.3.3. Charakterisierungsergebnisse der thermisch-hydrolytischen Manipulation von Oberflächenoxiden auf polymerabgeleiteten Kohlenstoffen

Tabelle 14: Elementaranalyse der thermisch-hydrolytisch manipulierten Kohlenstoffe.

Probe	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	N [Gew.-%]	O† [Gew.-%]
O-PDC	62,4	2,1	1,1	34,3
O-PDC-He510°C	80,0	2,2	1,3	16,5
O-PDC-He510°C-KOH	75,5	2,2	1,1	21,2
O-PDC-KOH-RT-6h	66,0	2,5	1,0	30,4
O-PDC-KOH-RT-24h	65,9	2,4	1,0	30,7
O-PDC-KOH-60°C-24h	66,6	2,3	0,9	30,3
O-PDC-KOH-120°C-24h	69,6	2,5	0,7	27,3
O-PDC-KOH-He315°C	73,6	2,0	0,9	23,6

†Der Sauerstoffgehalt wird angenommen als Restmasse, die nicht C, H oder N zugeordnet wurde.

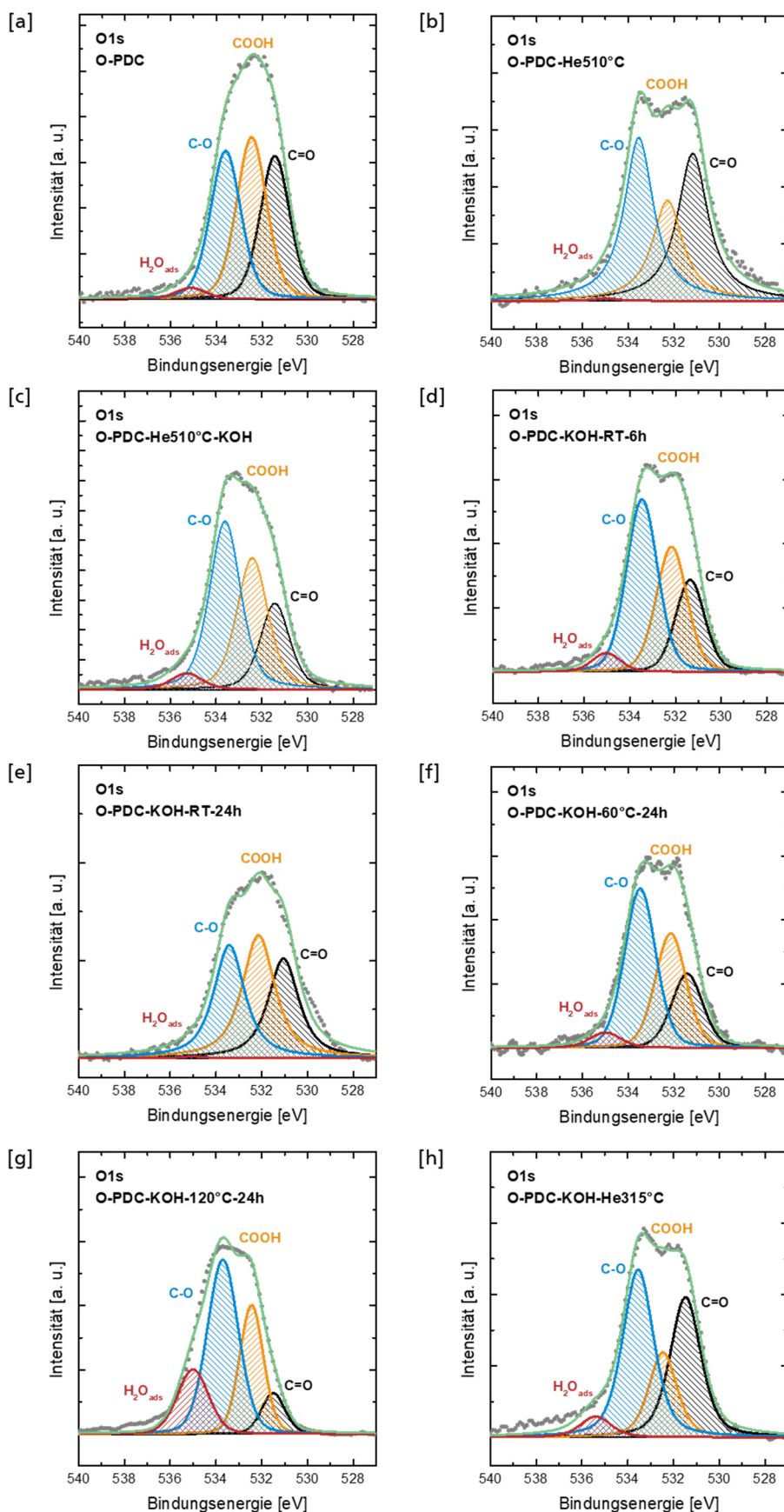


Abbildung 116: Mathematische Kurvenanpassung der XP O1s Spektren der thermisch-hydrolytisch manipulierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe: [a] O-PDC, [b] O-PDC-He510°C, [c] O-PDC-He510°C-KOH, [d] O-PDC-KOH-RT-6h, [e] O-PDC-KOH-RT-24h, [f] O-PDC-KOH-60°C-24h, [g] O-PDC-KOH-120°C-24h, [h] O-PDC-KOH-He315°C.

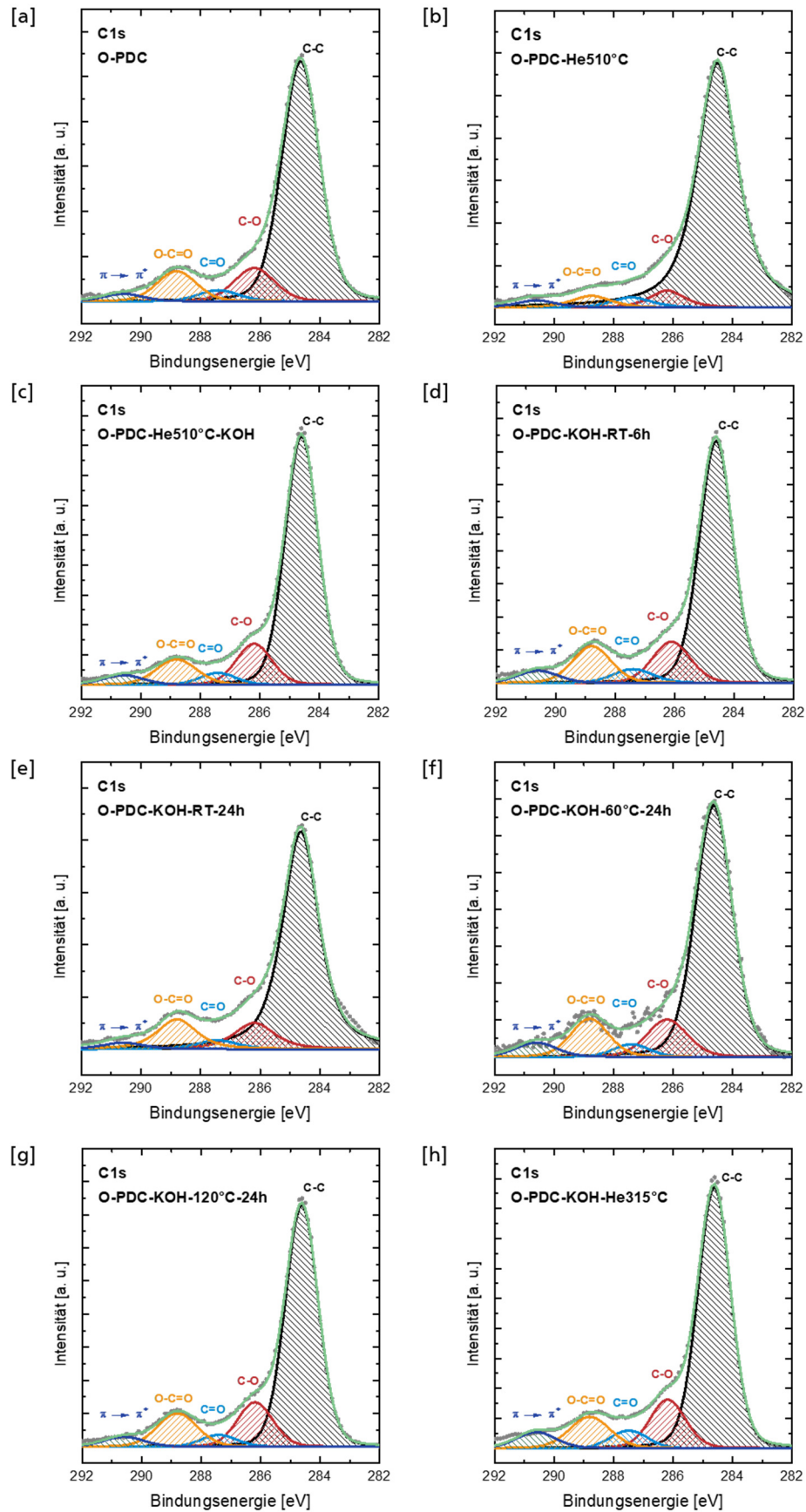


Abbildung 117: Mathematische Kurvenanpassung der XP C1s Spektren der thermisch-hydrolytisch manipulierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe: [a] O-PDC, [b] O-PDC-He510°C, [c] O-PDC-He510°C-KOH, [d] O-PDC-KOH-RT-6h, [e] O-PDC-KOH-RT-24h, [f] O-PDC-KOH-60°C-24h, [g] O-PDC-KOH-120°C-24h, [h] O-PDC-KOH-He315°C.

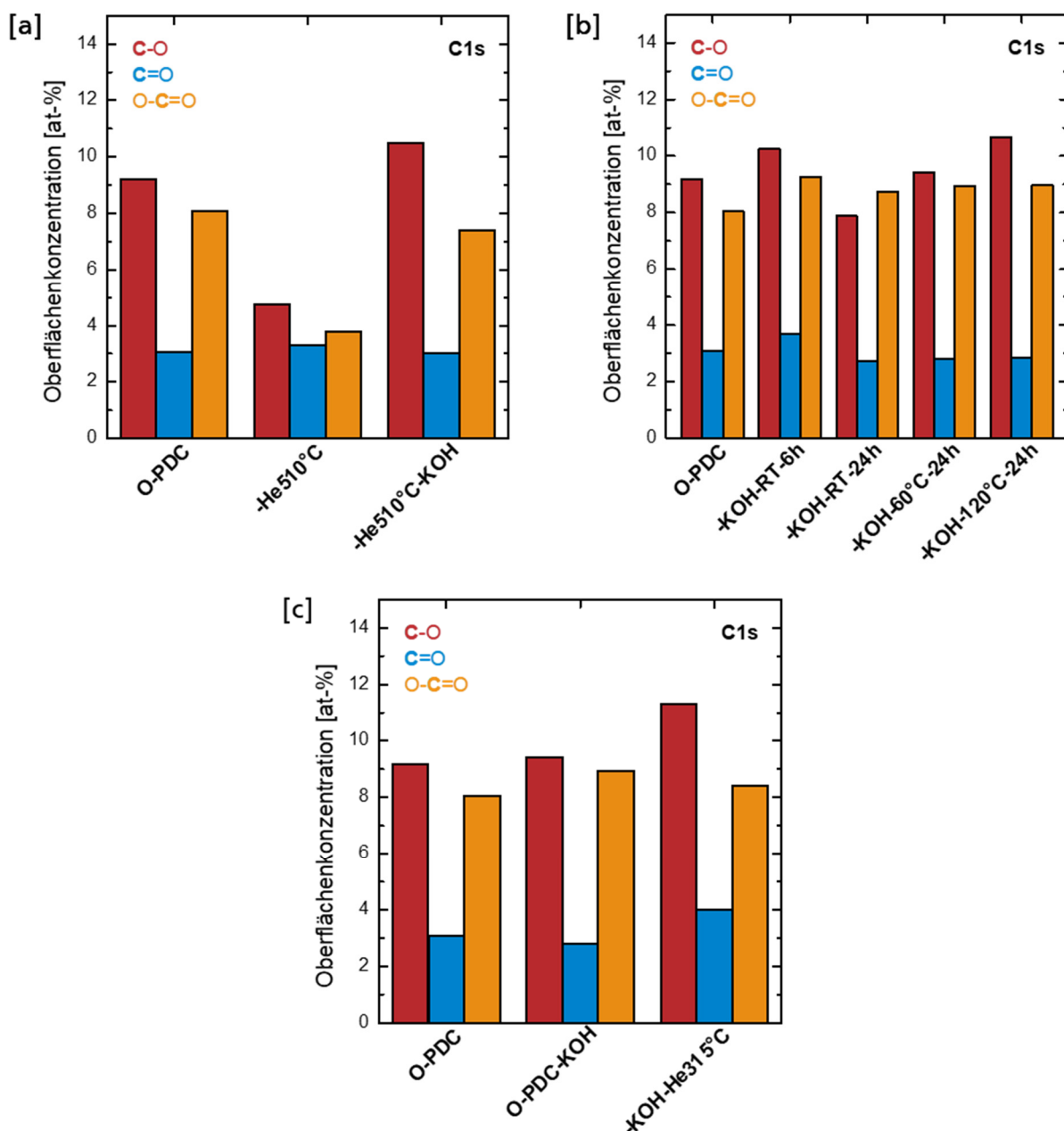


Abbildung 118: Oberflächenkonzentration einfach gebundener Kohlenstoffspezies (C-O, Lactonen, Alkoholen und Ethern), Carbonylspezies (C=O in Aldehyden, Ketonen und Chinonen) sowie Kohlenstoff in Carbonsäurederivaten (O-C=O in Carboxylgruppen, Anhydriden und Lactonen), erhalten aus der mathematischen Auswertung von XP C1s Spektren der thermisch-hydrolytisch manipulierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffe. [a] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Isolation von Lactonen, [b] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Anreicherung von Carboxylgruppen und [c] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Isolation von Säureanhydriden.



Tabelle 15: Oberflächenkonzentration von Kohlenstoffspezies der thermisch-hydrolytisch manipulierten Kohlenstoffe, abgeleitet aus der Kurvenanpassung von XP C1s Spektren.

Probe	C [at-%]	C-C [at-%]	C-O* [at-%]	C=O# [at-%]	O-C=O‡ [at-%]
O-PDC	82,1	61,8	9,2	3,1	8,1
O-PDC-He510°C	86,0	74,2	4,8	3,3	3,8
O-PDC-He510°C-KOH	80,0	59,1	10,5	3,0	7,4
O-PDC-KOH-RT-6h	76,5	53,3	10,3	3,7	9,3
O-PDC-KOH-RT-24h	77,6	58,3	7,9	2,7	8,8
O-PDC-KOH-60°C-24h	73,1	57,9	9,4	2,8	8,9
O-PDC-KOH-120°C-24h	76,3	53,8	10,7	2,9	9,0
O-PDC-KOH-He315°C	80,1	56,3	11,3	4,0	8,4

\*Entspricht Alkoholen, Ether, Kohlenstoff gebunden an Brückensauerstoff von Lactonen.

#Carbonyl-Kohlenstoffspezies, wie in Aldehyden, Ketonen und Chinonen. ‡Entspricht Kohlenstoff in Carbonsäurederivaten wie Carboxylgruppen, Lactonen und Anhydriden.

Tabelle 16: Oberflächenkonzentration von Sauerstoffspezies der thermisch-hydrolytisch manipulierten Kohlenstoffe, abgeleitet aus der Kurvenanpassung von XP O1s Spektren.

Probe	O [at-%]	C=O* [at-%]	COOH# [at-%]	C-O-‡ [at-%]
O-PDC	17,9	5,4	6,2	5,8
O-PDC-He510°C	12,8	4,6	3,2	5,0
O-PDC-He510°C-KOH	19,3	3,9	6,4	8,2
O-PDC-KOH-RT-6h	22,2	4,8	6,9	9,6
O-PDC-KOH-RT-24h	21,4	6,2	8,1	7,1
O-PDC-KOH-60°C-24h	20,0	4,1	6,3	8,8
O-PDC-KOH-120°C-24h	22,8	1,9	6,1	10,8
O-PDC-KOH-He315°C	18,8	6,4	3,6	7,8

\*Entspricht Carbonyl-Sauerstoffspezies in Aldehyden, Ketonen, Chinonen, sowie in Lactonen und Anhydriden. #Entspricht Sauerstoff in Carboxylgruppen. ‡In Einfachbindungen gebundene Sauerstoffspezies in Alkoholen, Ethern, Anhydriden und Lactonen.

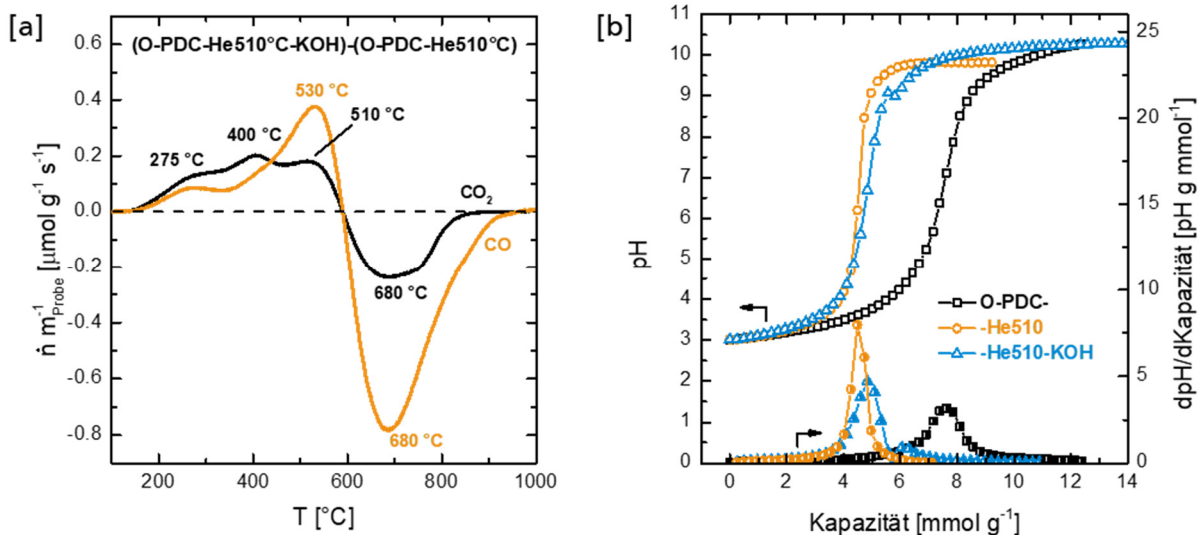


Abbildung 119: [a] TPD Differenzplot, berechnet aus der Subtraktion der CO und CO<sub>2</sub> Emissionsprofile von O-PDC-He510°C von den jeweiligen Emissionsprofilen von O-PDC-He510°C-KOH. [b] Titrationskurven und 1. Ableitung der Titrationskurven von O-PDC, O-PDC-He510°C und O-PDC-He510°C-KOH.

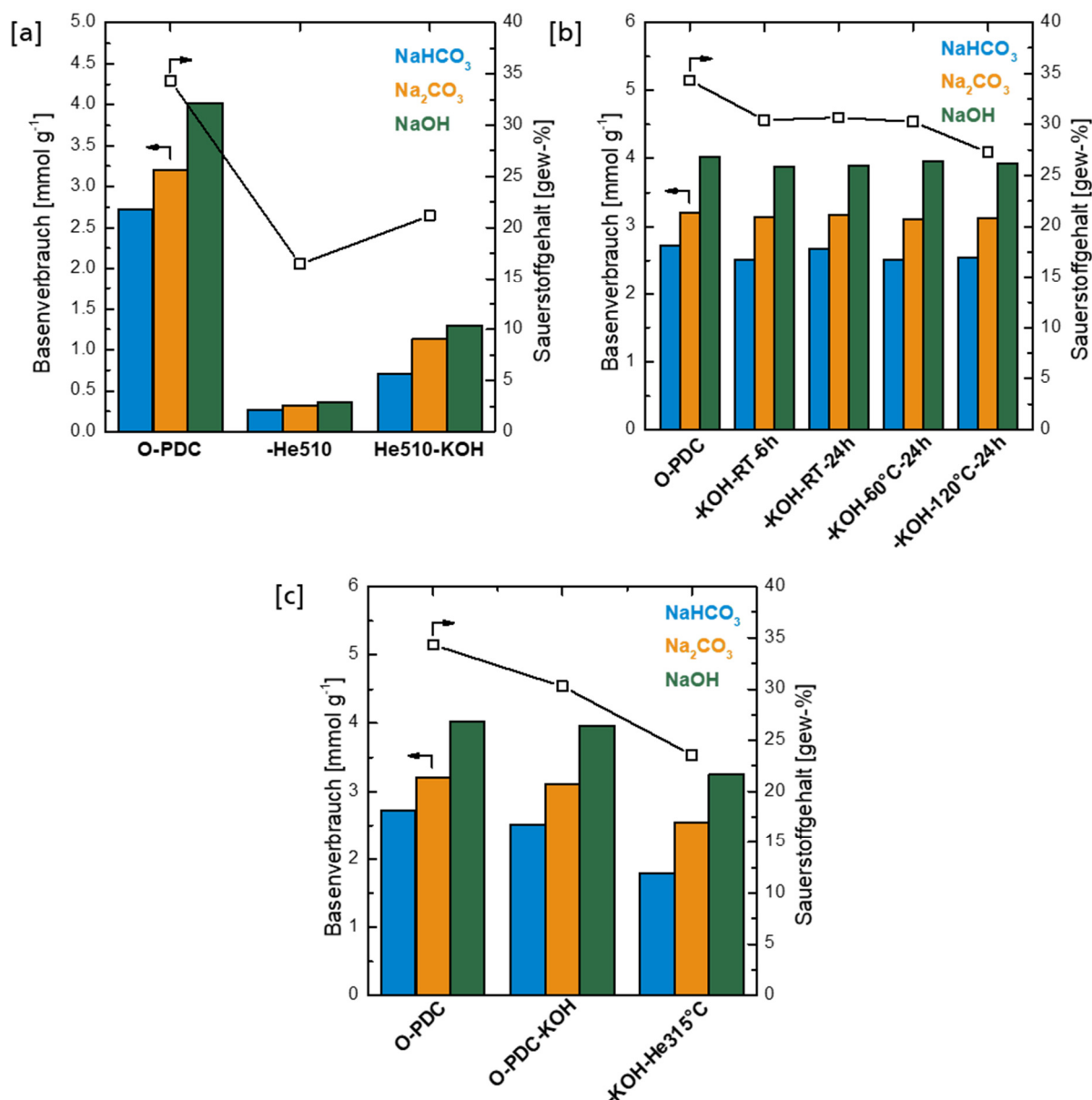


Abbildung 120: Ergebnisse der Boehm-Titration und Sauerstoffgehalt (bestimmt durch Elementaranalyse) der thermisch-hydrolytisch manipulierten polymerabgeleiteten Kohlenstoffen. [a] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Isolation von Lactonen, [b] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Anreicherung von Carboxylgruppen und [c] Charakterisierung der Materialien der Reaktionssequenz zur Isolation von Säureanhydriden.

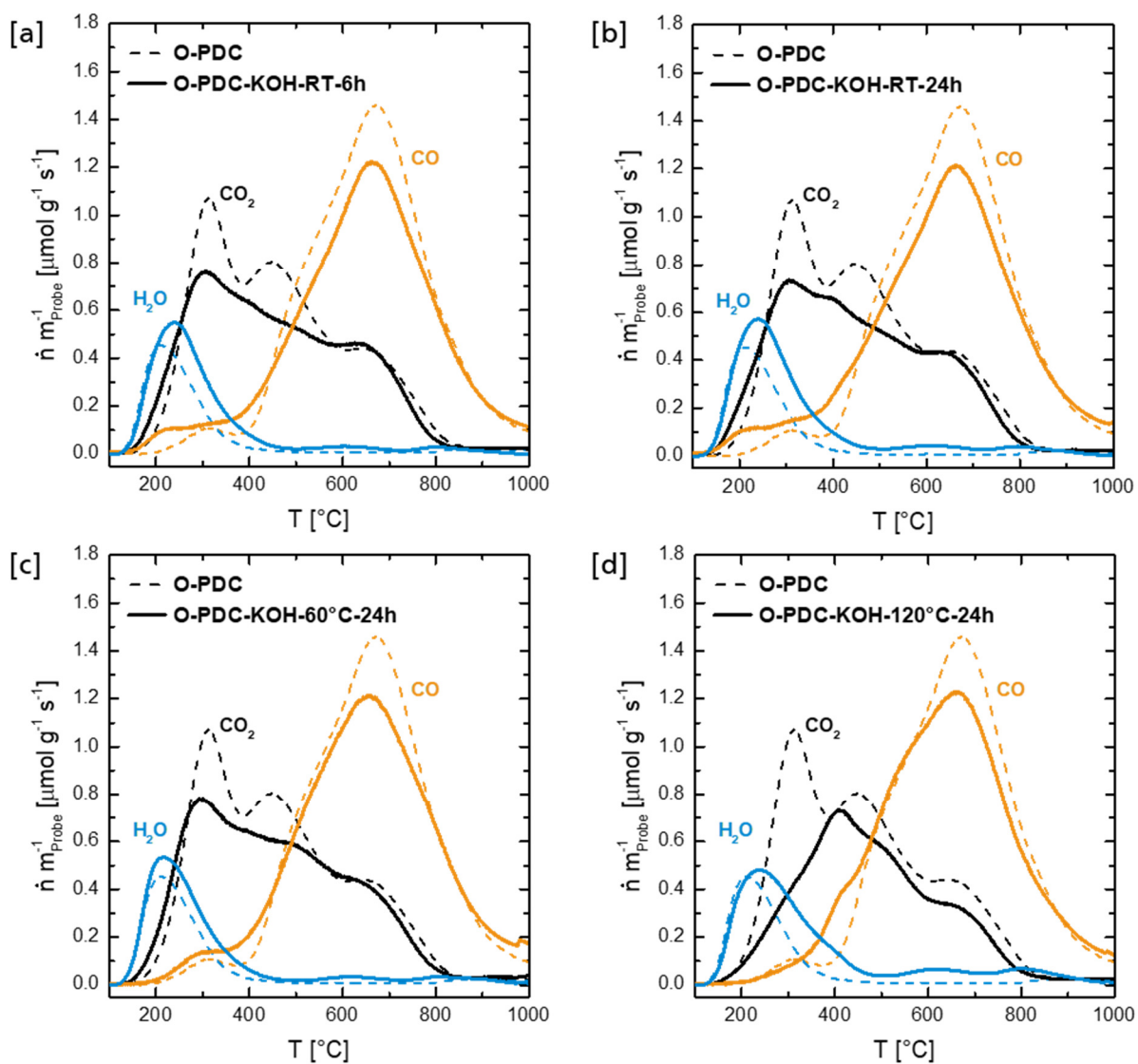


Abbildung 121: Vergleich der TPD  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Emissionsprofile der Materialien der Reaktionssequenz zur Anreicherung von Carboxylgruppen mit dem Ausgangsmaterial O-PDC. [a] O-PDC-KOH-RT-6h, [b] O-PDC-KOH-RT-24h, [c] O-PDC-KOH-60°C-24h und [d] O-PDC-KOH-120°C-KOH.

### 9.3.4. *In situ* DRIFT-Spektroskopie an polymerabgeleiteten Kohlenstoffen während der oxidativen Dehydrierung von Methanol

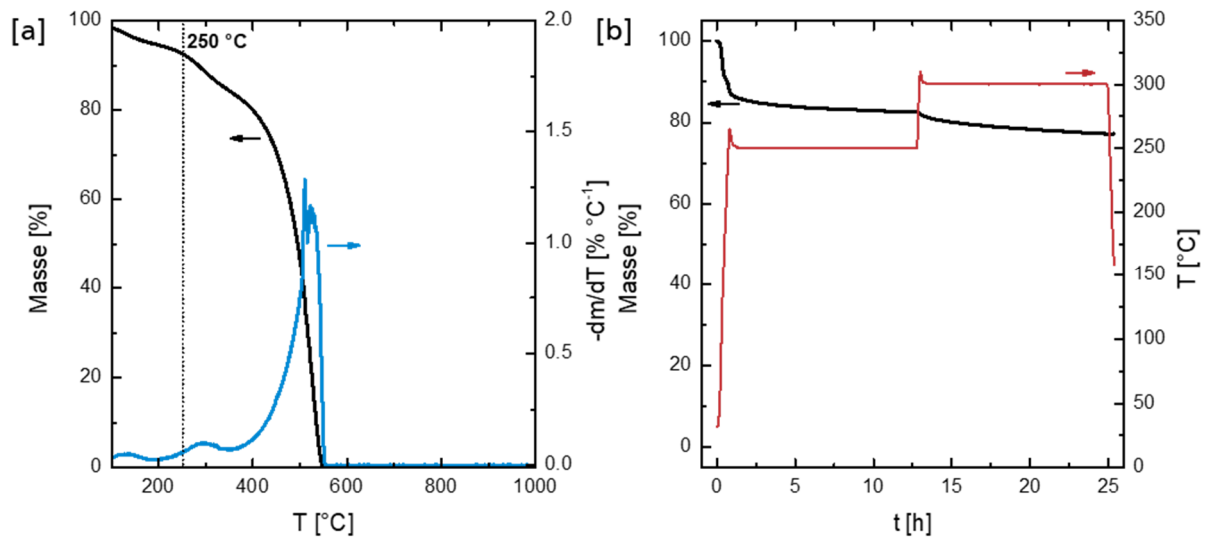


Abbildung 122: [a] Massenverlustkurve und deren 1. Ableitung während der TPO von O-PDC. [b] Massenverlust von O-PDC über die Zeit bei 250 °C und 300 °C in einem Gemisch von 50/50 vol-% aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bei einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min<sup>-1</sup> (STP).

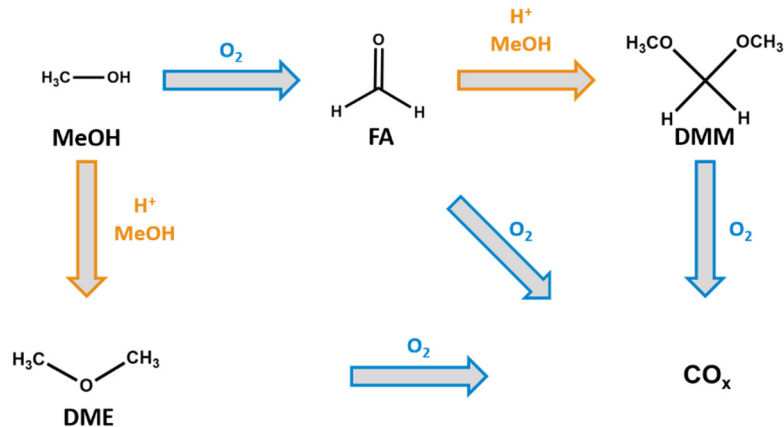


Abbildung 123: Reaktionsnetz der Umsetzung von Methanol an Kohlenstoffnanoröhren. Neben Zielprodukt Formaldehyd (FA) entstehen durch Säure/Base-Katalyse auch Dimethylether (DME) und Dimethoxymethan (DMM) als wichtigste Nebenprodukte.<sup>[61]</sup> Transformationen die auf Redox-Katalyse zurückgehen sind in blau dargestellt, während Säure/Base-katalysierte Schritte in orange dargestellt sind.



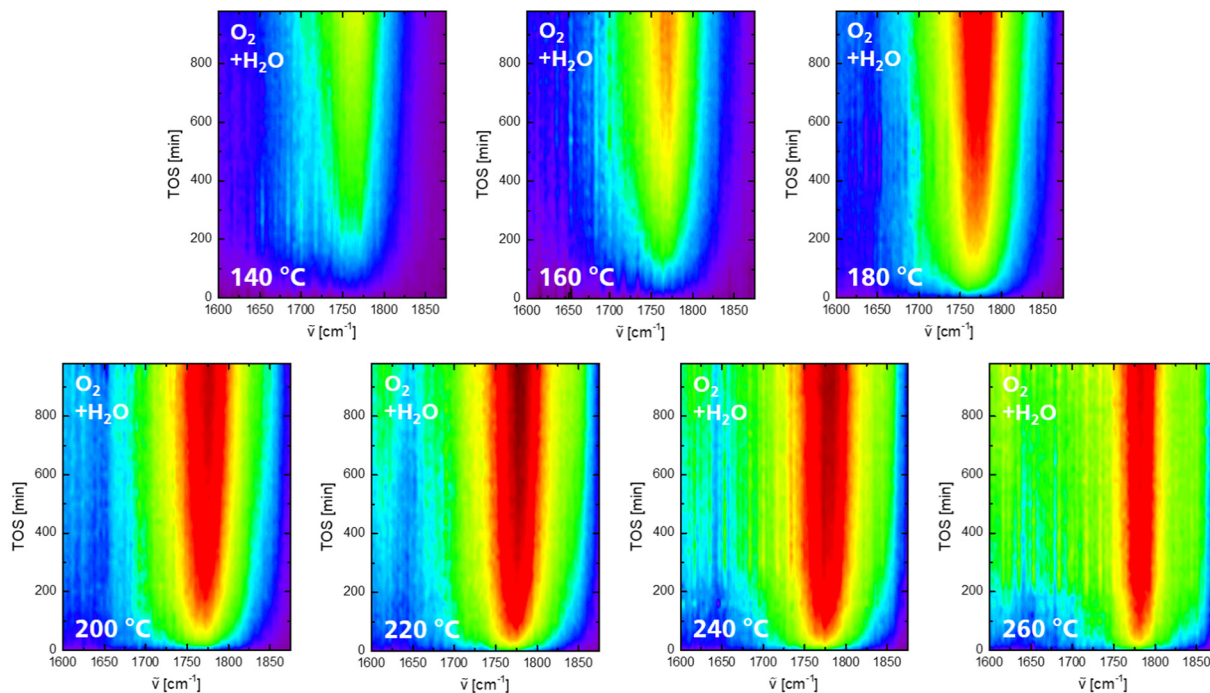


Abbildung 124: Konturplots der Oxidation eines LiAlH<sub>4</sub> reduzierten Kohlenstoffs in Gegenwart von 6% O<sub>2</sub> und 1,5% H<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen.

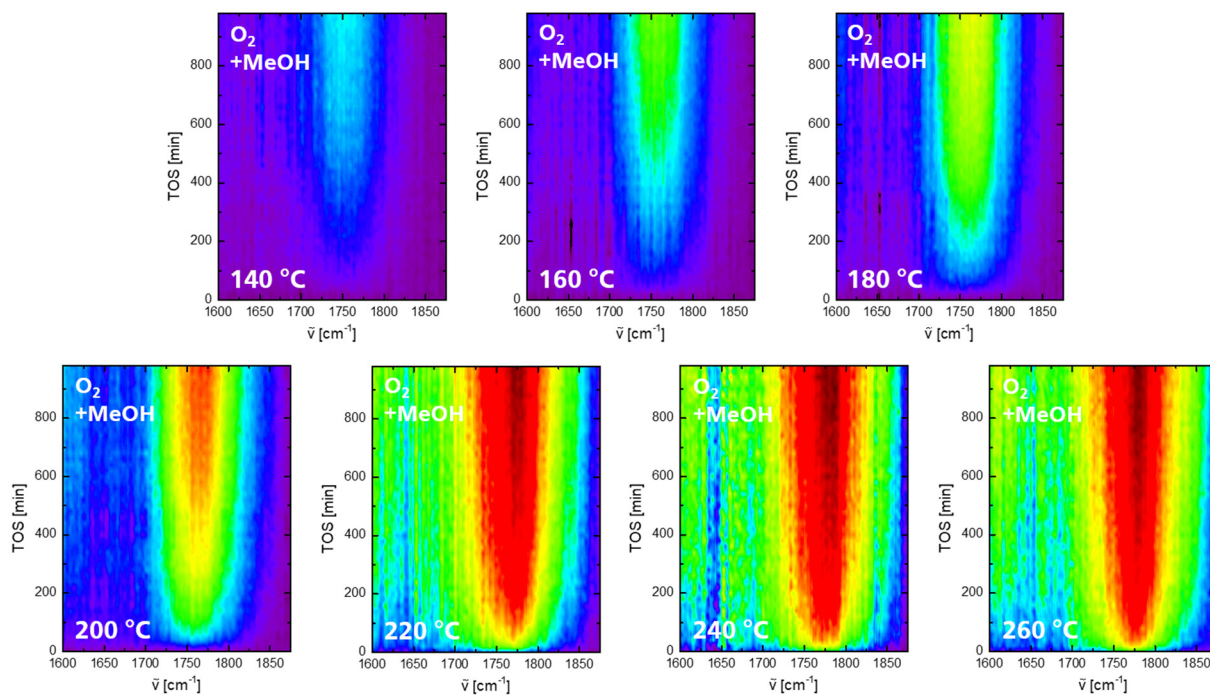


Abbildung 125: Konturplots der Oxidation eines LiAlH<sub>4</sub> reduzierten Kohlenstoffs in Gegenwart von 6% O<sub>2</sub> und 1,5% MeOH bei verschiedenen Temperaturen.